

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

LIBEREC 2015

Bc. DENYS LEVCHENKO

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

**VYUŽITÍ TEXTILIE V MONITOROVÁNÍ
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ METODOU LIBS**

**USE OF TEXTILIE IN ENVIRONMENT
MONITORING BY LIBS METHOD**

LIBEREC 2015

Bc. DENYS LEVCHENKO

ZADÁNÍ DP

P r o h l á š e n í

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Děkuji vedoucímu práce, Ing. Márii Průšové, za cenné rady a připomínky při realizaci měření metodou LIBS. Dále bych rád poděkoval konzultantovi Prof. Ing. Jakubu Wienerovi, Ph.D. za specializované vedení, odborné rady a pomoc při vypracování celé diplomové práce. Poděkování také zaslouží členové laboratoře sanačních procesů Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace za pomoc při měření metodou ICP OES. V neposlední řadě bych také rád věnoval poděkování celému kolektivu Katedry materiálového inženýrství Fakulty textilní TU v Liberci a pracovníkům laboratoře laserové spektroskopie Fakulty strojní TU v Liberci za pomoc při provádění experimentů.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá ověřením možnosti aplikace spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS) pro analýzu textilie s obsahem prachu. Zjištění množství prachu na povrchu vybrané textilie v průběhu času bude prováděno za pomoci spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS) a emisní optickou spektroskopií s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES). Teoretická část obsahuje základní informace o prvkové analýze, toxikologii, laserech a možnostech využití metody LIBS a ICP OES se zaměřením na textil.

V experimentální části bude provedeno zjištění množství prvků v připravené kalibrační řadě pomocí standardní analýzy, kterou je emisní optická spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES). Experimentální vzorky prskavek budou připravené během provedených experimentů. Následně proběhne proměření textilie s částicemi prachu pomocí metody LIBS. Výsledky budou diskutované a porovnané v závislosti na čase a vzdálenosti od místa zapalování. V závěru práce bude uvedeno množství zachyceného prachu na textilie předem určeným způsobem a jeho vliv na živé organismy.

Klíčová slova

Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS), emisní optická spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES), polyesterové mikrovlákn (PES), baryum, stroncium.

Abstract

This work deals with verification of application possibilities Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for analyze the fabric containing dust. Determination of dust amount on the surface selected fabric over time will be done by two methods, namely the laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and emission optical spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP OES). Theoretical part includes basic information about the elemental analysis, toxicology, lasers and usability of LIBS and ICP OES focusing on textiles.

In the experimental part will be performed determination of quantity of element in the prepared calibration range by standard analysis, which is the emission optical spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP OES). Experimental samples of sparklers also will be prepared during performed experiments. After this, we will measure samples of fabric with dust particles by method LIBS. The results will discuss and compare in depend on the time and distance from the ignition. In the conclusion will be mentioned the amount of collected dust on fabric surface by predetermined method and his impact on living organisms.

Keywords

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), emission optical spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP OES), Polyester mikrofiber (PES), barium, strontium.

Úvod.....	10
1. Teoretická část.....	11
1.1. Prvková analýza.....	11
1.1.1. Spektroskopie.....	11
1.1.1.1. Absorpční fotometrie.....	12
1.1.1.2. Emisní fotometrie.....	13
1.2. Laser a LIBS	15
1.2.1. Historie laseru.....	15
1.2.2. Princip laseru.....	16
1.2.3. Typy laseru.....	17
1.2.3.1. Laser podle materiálů aktivního přístřeší.....	17
1.2.3.2. Lasery podle časového průběhu záření.....	19
1.2.4. Interakce laserového záření s hmotou.....	19
1.2.4.1. Nespektroskopická metoda.....	20
1.2.4.2. Spektroskopické metoda.....	21
1.2.5. LIBS.....	21
1.2.5.1. LIBS Analýza.....	22
1.2.5.2. Základní instrumentace.....	23
1.2.5.3. Budoucnost LIBS.....	25
1.3. Toxikologie.....	25
1.3.1. Prach a jeho účinky na lidský organizmus.....	26
1.3.2. Vliv velikosti částic na organizmus	28
1.3.3. Metody pro stanovení těžkých kovů.....	30
1.4. Pyrotechnické složení.....	31
1.4.1. Toxikologie pyrotechnických složek.....	34
1.4.2. Legislativa pyrotechnických výrobků.....	35
1.4.3. Environmentální aspekty pyrotechniky.....	36
2. Experimentální část.....	37
2.1. Použité materiály a pomůcky.....	37
2.1.1. Materiály.....	38
2.1.2. Pomůcky použité při experimentech stěru.....	40
2.2. Prskavky.....	40
2.2.1. Příprava a zapálení prskavek.....	41

2.2.1.1.	Stroncium.....	42
2.2.1.2.	Baryum.....	43
2.3.	Stěry.....	44
2.3.1.	Metoda stěru.....	45
2.3.1.1.	Příprava vzorků pro stěr hranou.....	46
2.3.1.2.	Mokrý stěr hranou.....	47
2.3.2.	Kalibrace stěru.....	48
2.3.2.1.	Využití metody násypu.....	50
2.3.2.2.	Využití metody sušení.....	51
2.3.3.	Zjišťování prachu od zapálení prskavek.....	51
2.4.	Kalibrační řada pro měření ICP OES.....	52
3.	Výsledky a diskuze.....	54
3.1.	Zjištění množství Ba a Sr pomocí metody ICP OES.....	54
3.1.1.	Proměření Barya metodou ICP OES.....	56
3.1.2.	Proměření Stroncía metodou ICP OES.....	59
3.2.	Kalibrační řada pro vyhodnocení mokrého stěru metodou LIBS.....	61
3.3.	Proměření vzorků metodou LIBS po zapálení prskavek... ..	65
3.3.1.	Zjišťování množství prachu Ba zapálením prskavky	67
3.3.2.	Zjišťování množství prachu Sr zapálením prskavky.....	68
3.4.	Toxické účinky.....	70
3.4.1.	Stanovení toxicity experimentálních prskavek.....	72
3.5.	SEM analýzy částic prachu.....	73
4.	Závěr.....	76
5.	Seznam použité literatury.....	78
6.	Seznam zkratk.....	81
7.	Seznam obrázků.....	81
8.	Seznam tabulek.....	83
9.	Seznam grafů.....	83

ÚVOD

V současnosti patří problematika zjišťování prvků metodou LIBS do neprozkoumané oblasti. Do této doby bylo provedeno pouze několik zkoušek metodou LIBS s použitím textilního materiálu. Cílem uvedené diplomové práce je ověření použití metody LIBS pro analýzu životního prostředí.

S metodou LIBS byl jsem seznámen při zpracování své bakalářské práce, která byla zaměřená na zjišťování množství chromu v obarveném polyamidu. Použitá metoda mě natolik zaujala, že jsem se rozhodl prohloubit své získané znalosti a pokračovat v experimentech ve své diplomové práci.

Na základě předchozích experimentů jsem pro svou práci zvolil materiál, který nejlepším způsobem splňuje funkce nosiče prachů, a metodiku pro vytvoření stěru prachových částic. Uvedené materiály a metodiky byly vyzkoušené a otestované v předchozích experimentálních pracích, na jejichž výsledky jsem navázal.

Tato diplomová práce se zaměřuje především na dva prvky, které jsou nejčastěji používané pro výrobu prskavek, a na jejich vliv na organismus člověka. V experimentální části budou použity soli těchto prvků, a to dusičnan strontnatý a chlorečnan barnatý.

Práce bude rozdělena do dvou hlavních experimentálních částí. V první části pro zjištění množství prvků v obsahu soli bude připravena kalibrační řada roztoků s různou koncentrací soli jednotlivých prvků. Tato vytvořená kalibrační řada bude nanесena na hydrofobní povrch a po vyschnutí bude následovat vytvoření stěrů. Zkoumané vzorky budou proměřené metodou LIBS. Ve druhé části se budu zabývat přípravou prskavek a zkoumáním prachu od zapálených prskavek proměřením metodou LIBS a následně provedu vyhodnocení získaných výsledků.

Na závěr práce budou vytvořené snímky pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, který pomůže s identifikací velikosti spadných částic po zapálení prskavek. Jako materiál, na který budou padat částice od prskavek, budu používat oboustrannou lepicí pásku, která mi, díky adhezivnímu povrchu, pomůže zanalyzovat velikosti částic. Dále bude provedeno zkoumání toxikologického účinku padajících částic na živé organismy. Všechny experimenty a výsledky budou diskutované za účelem potvrzení anebo vyvrácení možnosti použití metody LIBS k analýze životního prostředí.

1. TEORETICKÁ ČÁST

V této diplomové práci se zabývám zkoumáním laseru LIBS a metody ICP OES. Pomocí uvedených technologií zjišťuji v této práci množství zkoumaného prvku. Z tohoto důvodu teoretická část obsahuje základní znalosti použitých metod. V první části jsem popsal informace o prvkové analýze, tj. o spektroskopii. Poté následují informace o laseru a metodě LIBS – na čem je závislá, jaké typy existují, krátká historie a oblasti použití.

Tato práce také zahrnuje informace o vybraném typu textilie, pomocí kterého byly prováděny téměř všechny zkoušky. To je důvodem důležitosti výběru vhodné textilie pro celou diplomovou práci.

Informace o toxikologii se nacházejí na konci teoretické části, přesto je velice důležitá, protože veškeré experimenty a metody pomáhají při zjištění účinků na lidský organismus. Na základě porovnání jsem schopný posoudit, zda výrobky jsou bezpečné, nebo zda hrozí nějaké onemocnění nebo poškození organismu.

V teoretické části této diplomové práce vycházím především z vlastních poznatků, kterých jsem dosáhl při zpracovávání bakalářské práce z roku 2012.

1.1. Prvková Analýza

Prvková analýza slouží pro kvalitativní detekce a kvantitativní stanovení složení prvků a látek (např.: půda, odpadní a pitná voda, tělní tekutiny, chemické sloučeniny). Tato analýza nám pomáhá zjistit, jaké elementy obsahuje analyzovaný prvek. Prvková analýza patří do oblasti analytických metod a má několik nástrojů pro zjištění složení látek. Některé z nich jsou popsány v dalších kapitolách.

1.1.1. Spektroskopie

Spektroskopii můžeme rozdělit podle různých kritérií, například podle způsobu interakce záření se vzorkem. [1]

1.1.1.1. Absorpční spektroskopie

Absorpční spektroskopie je základní spektroskopickou metodou. Sledování úbytku záření po průchodu vzorkem v určitých oblastech vlnových délek, daných charakteristickými absorpčními přechody sledované látky, nám umožňuje identifikovat složení vzorku. [1] Pro tuto metodu spektroskopie se využívá vlnové délky v rozmezí 190 až 900 nm.

Monochromatické záření prochází vhodným absorpčním prostředím o tloušťce b , a dochází tak k úbytku toku záření z původní hodnoty I_0 na hodnotu I (J.s^{-1}). Uvedený proces úbytku záření popisuje zákon Bouguera-Lambertova a Beerovo matematické vyjádření, které je uvedeno ve tvaru:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (1)$$

Zde absorbance A , definovaná jako logaritmus poměru původního a prošlého zářivého toku a je úměrná tloušťce absorbující vrstvy b a koncentrace c . Konstanta ε se nazývá absorpční koeficient. [2]

Analytická metoda atomové absorpční spektroskopie je srovnávací metodou, u které je měřená absorpční hodnota. Pomocí kalibrační křivky provádíme vyhodnocení výsledků metody.

Ve skutečnosti se sledovaný prvek v analyzovaných vzorcích vyskytuje spolu s jinými elementy či sloučeninami, které jsou schopné výrazně ovlivnit hodnotu absorbance. Toto ovlivnění míry signálu složkami matrice vzorku označujeme jako interferenci. Interference rozdělujeme na spektrální a nespektrální.

Spektrální interference jsou ovlivněny nedokonalou izolací absorpčního signálu. Nespektrální interference zahrnují ostatní jevy.

Spektrometr pro atomovou absorpci a jeho funkce

Základním konstrukčním prvkem každého AA-spektrometru je zdroj

monochromatického záření sledovaného prvku, absorpční prostředí, monochromátor, detektor záření a počítačové zpracování signálu.

Zdroj záření

Zdrojem primárního záření je nízkotlaková výbojka, která je plněna neonem. Výbojka pracuje v režimu s minimálním proudem. K napájení výbojky slouží stabilizovaný proudový zdroj o napětí cca 400 V.

Monochromátor

Slouží k vedení záření absorpčním prostředím, k izolaci zvolené analytické linie.

Detektor a zpracování signálu

Získaný fotoproud, obsahující veškerou analytickou informaci, se zesiluje vkládáním napětí na diodové násobiče elektronů. Zpracování výstupního signálu je nutné provést bez výrazné deformace. [2]

Za hlavní nevýhodu laserové metody můžeme počítat velmi vysokou cenu laserů, a proto laserová spektroskopie zůstává, stejně tak jako řada jiných laserových metod, příležitostí specializovaných pracovišť. Další nevýhodou je relativně malá oblast laditelnosti laserů. Při měření pomocí laseru musíme dbát zvýšené opatrnosti při interpretaci výsledku měření. [1]

1.1.1.2. Emisní spektroskopie

Atomová emisní spektroskopie (AES) zahrnuje několik metodik vhodných pro elementární kvalitativní a kvantitativní analýzu téměř všech prvků. Stejně jako v případě absorpční a fluorescenční optické (UV/VID) atomové spektroskopie je i emisní metoda založena na měření a na interpretaci spekter volných atomů. Pro vznik spekter je tedy nutno nejdříve převést vzorek do plynného prostředí s vysokou teplotou, kde se sloučeniny rozpadnou až na volné atomy. Ve srovnání s metodami absorpce a fluorescence, kdy vystačíme s teplotou do 3000 K, musí

být pro emisi většiny prvků tepelná energie vyšší, aby srážkovým mechanismem došlo k excitaci atomů ze základního do energeticky bohatšího stavu.

Vhodný budící zdroj je nejpodstatnější částí každého emisního spektrálního přístroje. Kvalitativní interpretace atomového spektra zahrnuje přiřazení prvků jednotlivým spektrálním čarám na základě zjištění (porovnání) vlnové délky čáry. Protože frekvence (vlnové délky) čar jsou pro každý prvek přesně definovány, je spektrální důkaz prvku ve vzorku zcela specifický a absolutní. Ovšem kvantitativní analýzu, tj. stanovení koncentrace prvku ve vzorku ze sledování intenzity záření emitovaného při určité vlnové délce, je možno provést jen empiricky – kalibračním postupem, který záleží na porovnání emisního signálu s hodnotou pro standard se známou koncentrací.

Obecně platí, že budící zdroj musí mít tím vyšší teplotu, čím větší je budící energie nutná k převedení atomů do určitého excitovaného stavu. Hodnoty budící energie jsou velmi rozdílné. Pro různé prvky jsou proto optimální budící teploty různé.

V případě techniky ICP (Inductive Coupled Plasma) se využívá plazma tvořená velmi čistým argonem a energeticky dotovaným vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem (obvykle 40 MHz). Teplota tohoto plazmatu dosahuje 10 000 K.

Principy měření

Princip měření je u všech metod emisní spektroskopie stejný. Čárové polychromatické záření vysílané ze zdroje je opticky soustředěné na vstupní štěrbinu spektrálního mřížkového či hranolového přístroje, v němž dojde k rozkladu na paprsky jednotlivých vlnových délek. Tyto paprsky se promítají ve fokální rovině přístroje jako obrazy vstupní štěrbiny – spektrální čáry. Detekce těchto čar je přizpůsobena analytickému účelu a liší se podle toho, chceme-li získat záznam celého spektra při spektroskopii a spektrografii, nebo zda chceme provádět intenzivní měření při určité vlnové délce při spektrometrii. [3]

Na rozdíl od atomové absorpce, kdy je spektrální čára definována zejména zdrojem záření, v případě emisních technik jsou mnohem větší nároky na rozlišovací schopnost monochromátoru (případně polychromátoru). Tato schopnost se vyjadřuje

jako „pološířka píku“, což znamená šířku píku v polovině jeho výšky. Obvykle je menší než 0,02 nm.

1.2 Laser a LIBS

V současné době využíváme lasery ve všech oblastech lidské činnosti a jejich používání se nevyhnula ani analytická chemie. V tomto vědním oboru jsou možnosti použití výhodných vlastností laseru velmi široké. Například se používají k excitaci molekul, atomů, iontů, ionizaci atomů a molekul, štěpení molekul či ablaci pevných vzorků.

Příčinou pro zkoumání laserové metody je především fakt, že ji lze využít k okamžité analýze látek všech skupenství umístěných v atmosférických podmínkách, ve vakuu, nebo dokonce pod vodní hladinou. Metoda LIBS je úspěšně aplikovaná například při zkoumání archeologických nálezů nebo k monitoringu výrobních procesů.
[4]

1.2.1 Historie laseru

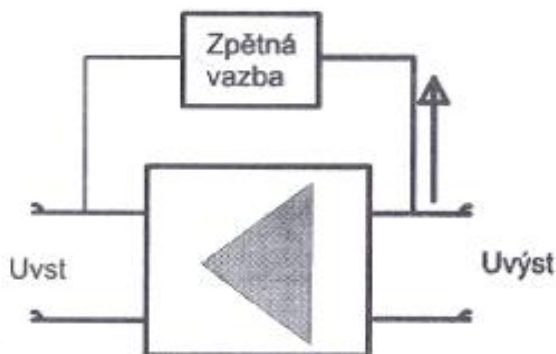
Přelomem v oblasti aplikované fyziky se stal 15. květen roku 1960, kdy fyzik Theodore Maiman v laboratoři firmy Hughes uskutečnil první generaci optického koherentního záření – a tím realizoval takzvaný laser.

První laser byl nazýván optickým masérem, neboli Optical maser. Označení laser znamená Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (LASER).

Od roku 1966 se začalo laseru využívat i ve spektroskopii. Jelikož spektroskopie patří mezi základní analytické metody, lasery se rychle staly specifickým analytickým nástrojem a laserová spektroskopie samostatným oborem, který se neustále vyvíjí. Přesto najdeme i několik důvodů, které brání výraznějšímu rozšíření do běžných analytických laboratoří – především je to poměrně vysoká cena laserů.

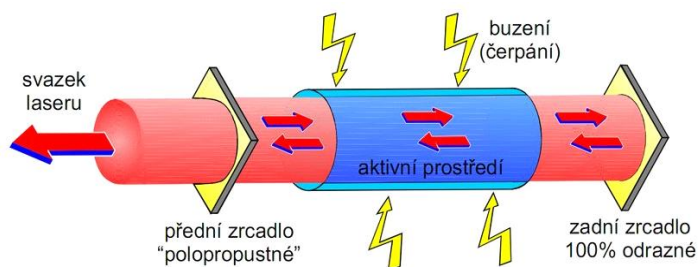
1.2.2 Princip laseru

Určitou podmínkou pracování laseru je aktivní prostředí, ve kterém pracuje. Toto aktivní prostředí si můžeme představit ve tvaru válce, do kterého z jedné strany vstupuje záření a z druhé strany vychází záření zesílené. Zesilovač na svém výstupu odebere část zesílené energie, kterou zavede zpět na vstup se stejnou fází. Na tomto principu funguje *Zesilovač se zpětnou vazbou*, který je uveden na obrázku č. 1.



Obr. 1: *Zesilovač se zpětnou vazbou [1]*

Záření je zesilováno průchodem skrz aktivní prostředí, tzv. optický systém, uvnitř kterého se vytvoří stojaté vlnění. Po dostatečném zesílení je laserový svazek vyveden. [1] Příklad základního schématu laseru je uveden na obrázku č. 2.



Obr. 2: *Základní schéma laseru [5]*

Pokud jedno ze zrcadel neodráží 100 % dopadajícího záření, je část energie vyváděna mimo rezonátor ve formě kolimovaného svazku záření. Zvláště ve větších vzdálenostech od laseru jeho intenzita výrazně klesá, neboť není kolimováno jako laserové záření. [1]

1.2.3 Typy laseru

Dnes máme velmi širokou škálu využívaných laserů. Abychom pochopili role laserů v analytické chemii, postačí nám orientace podle několika třídících pojmů.

Obecně lze použít lasery podle:

- Materiálu aktivního prostředí,
- časového průběhu intenzity laserového záření.

Nemůžeme však považovat veškeré lasery s aktivním prostředím za stejné. Obecně existují lasery rozdílných typů aktivního prostředí a konstrukčního uspořádání. Pro analytické účely se hodí jen velmi malá část z nich.

1.2.3.1 Lasery podle materiálů aktivního prostředí

Lasery je možno třídit například podle materiálu aktivního prostředí. Materiál, ze kterého je aktivní prostředí zhotoveno, je důležitý především s ohledem na čerpání laserů.

Pevnolátkové lasery

Tyto lasery mají aktivní prostředí ve formě pevné látky a mají několik výrazných výhod. Jednou z nich je velmi vysoká hustota částic, které se mohou podílet na zesilování záření, v jednotce objemu. Vlastní prostředí je opticky materiál krystalické nebo sklovité povahy, který slouží jako nosná mřížka.

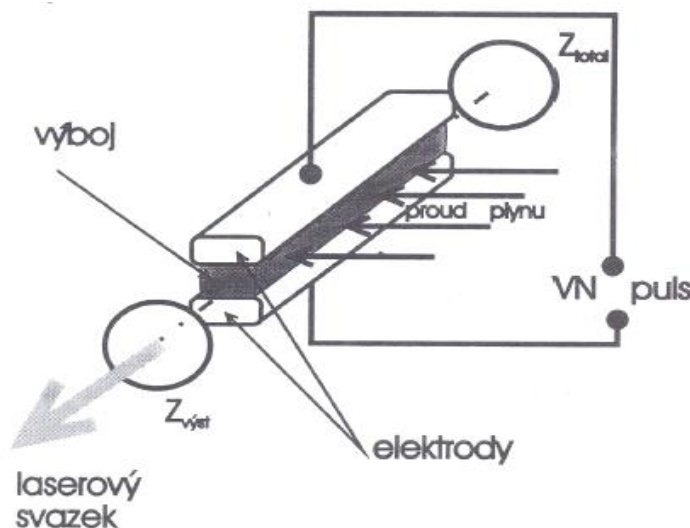
Poslední pokrok v technologii buzení souvisí s rozvojem technologie polovodičových laserů. Mají nesrovnatelně vyšší účinnost než jiné lasery, jsou miniaturní a nepotřebují ke svému buzení vysoké napětí.

Pevnolátkové lasery představují důležitou skupinu, jejichž výhodami jsou především malé konstrukční parametry, velká hustota aktivních částic a snadná regulovatelnost výstupního záření pomocí buzení a přídavných optických prvků. Dnes nejpoužívanějšími pevnolátkovými lasery jsou Nd:YAG a Ti:sapphire lasery.

Plynové lasery

Druhou významnou skupinou laserů jsou systémy, které využívají jako aktivní prostředí plyny. Jedná se o směs několika plyných komponentů, přičemž jako aktivní slouží vždy pouze jedna složka.

Skupina vzácných plynů (Ne, Kr, Xe), molekulární plyny CO_2 , N_2 , N_2O , HCl , HF a řada dalších prvků tvoří rozsáhlou třídu plynových laserů. Tyto lasery mají rozmanité podmínky, při kterých pracují. Plyné aktivní prostředí může mít velmi nízký tlak, potřebný pro zapálení výboje, ale může také pracovat při atmosférickém a vyšším tlaku. Schéma uspořádání plynového laseru je uvedeno na obrázku č. 3.



Obr. 3: Schéma uspořádání plynového laseru s příčným pulzním výbojem [1]

Chemické lasery

Také existují lasery buzené chemickou reakcí, které jsou známy pod názvem „chemické lasery“ a tvoří malou, ale zajímavou a důležitou skupinu. Chemická reakce zde vystupuje jako budící mechanismus. Reakce musí proběhnout velmi rychle, to znamená dříve, než se reakční produkt vrátí do termodynamické rovnováhy. Musí se proto zřejmě jednat o reakce rychlého hoření, nebo dokonce reakce explozivní.

1.2.3.2 Lasery podle časového průběhu záření

V průběhu vývoje lasery obsáhly velký rozsah parametrů. Jeden ze základních parametrů je například v časové oblasti. Jsou známy lasery, které generují nepřetržitý tok záření, lasery kontinuální, obvykle označované jako *cw lasery* (continual wave). Na druhé straně je zkracování pulsů záření, kdy délka laserového pulsu je několik femtosekund ($1 \text{ s} = 10^{15} \text{ fs}$).

Kontinuální lasery

Nejznámější jsou kontinuální lasery, jako je například He-Ne laser, polovodičový GaAlAs nebo iontový Ar laser. Dosažení kontinuálního provozu je velmi obtížné, protože je nutno dosáhnout stálé úrovně zesílení aktivního prostředí. Některé plynové lasery (He-Ne, CO_2 , Ar^+ a jiné) také patří k nejznámějším kontinuálním laserům.

Pulzní lasery

Na rozdíl od kontinuálních laserů, u kterých je základním parametrem záření vyzařovaný výkon měřený ve wattech [W], který je poměrem energie k času, v pulzních laserech je puls charakterizován energií v joulech [J].

Neodymový laser

Neodymový laser je pevnolátkový laser s aktivními ionty neodymu, nejčastěji je prezentován pod názvem Nd:YAG laser. Jako nosné prostředí může sloužit i více materiálů. Kromě yttrium aluminiového granátu ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) to může být také sklo nebo tzv. YLF krystal, podobný YAG, kde je aluminium nahrazeno lithiem.

Laser, jehož aktivním prostředím je neodym, generuje nejčastěji záření na přechodu 1064 nm, neboli v blízké infračervené oblasti. [1]

1.2.4 Interakce laserového záření s hmotou

Aplikace laserů ve vlastní analytické praxi je poměrně malá, ale využití laserů v jiných nejrůznějších oborech je poměrně dlouhodobé. Pod pojmem analytická praxe

zde rozumíme časté široké používání analytických postupů. Je to způsobeno především velkou cenou laserů, dalším důvodem může být i jistá náročnost na způsob jejich používání. Laserové analytické metody jsou proto uplatňovány především ve velkých laboratořích, pracovištích základního výzkumu a významných projektech.

V řadě případů není možno nalézt analogii laserové metody v metodě klasické. To jsou důležité zvláštnosti, které předurčují laserové metody k budoucímu využití. Nastupující rozvoj technologie polovodičových laserů, účinných, miniaturních a poměrně levných, umožňující jejich masovou výrobu, může uvést laserové analytické metody do širšího používání.

1.2.4.1 Nespektroskopická interakce

Laser působí teplem na zkoumaný materiál. Podle toho, jakou tepelnou změnu způsobí dopadající laserové záření, je možno provést dělení na tři základní skupiny. Laserové záření může působit jako „jemný“ nástroj, což znamená schopnost citlivě odebírat biologické vzorky při souběžné ionizaci v odpařených vzorcích.

Další skupiny laserů mohou odpařovat významnou část povrchu za současné tepelné ionizace vzorku, k čemuž dochází při středních hustotách výkonu.

Třetí typ záření probíhá při velkých hustotách, kdy dochází k intenzivnímu ohřevu povrchu, při kterém bude odpařovaný materiál tepelně ionizován a bude vytvářet plasmu. Všechny tři případy je možno využít pro následnou analýzu.

Obvykle se analyzovaný materiál odpařuje z povrchu elektrickou jiskrou nebo elektronovým svazkem. Výhodou elektrické jiskry je jednoduchost, nevýhodou je odpaření z poměrně velké plochy.

Speciální analytickou techniku představuje kombinace laseru a ICP spektrometru. Zde je využívána technika laserové ablace pro zajištění transportu podílu pevného vzorku do ICP spektrometru jeho zplyněním.

1.2.4.2 Spektroskopická interakce

Nejdůležitější laserově analytické metody jsou založeny na spektroskopickém působení laserového záření. Jako u každé spektroskopické metody, vycházející z interakce elektromagnetického záření s hmotou, hraje zásadní analytickou roli odezva vzorku pro různé frekvence/vlnové délky používaného záření. Charakteristických interakcí analyzovaného vzorku je pak možno využít pro identifikaci přítomné látky.

Lasery přinesly do spektroskopie nový obor, který se nazývá laserová spektroskopie. Klasické spektroskopické přístroje používají tepelné zdroje záření s vydělováním určitého spektrálního pásma. Při spektroskopické interakci hraje velkou roli tzv. spektrální hustota.

Významnou vlastností je poměrně dobrý výstupní výkon některých kontinuálních laserů a špičkový výkon některých pulzních laserů s mimořádně krátkými pulsy. Takové záření, doprovázené přesnou definovatelností frekvence, fáze a někdy i polarizace, je schopno vyvolat efekty, které ovlivňují vlastnosti měřeného vzorku. Vzorek potom může měnit své optické a spektrální vlastnosti.

Konečně další zvláštností laserů je jejich mimořádně krátká délka pulsu, která dovoluje využívat další závažný parametr při spektroskopických měřeních. Časová odezva může být často velmi charakteristická, a kromě toho je možné sledovat látky nacházející se nejen ve statickém stavu, ale také při jejich dynamických změnách.

Mimořádná spektrální intenzita laserového záření navíc umožňuje přenesení spektroskopie do „prostoru“, a tak je možno provádět chemickou analýzu bez přímého kontaktu se vzorkem a jakékoliv úpravy vzorků. Na vzdálenost stovek metrů, až kilometrů, umožní tzv. metody dálkové detekce provádět zjišťování konkrétních látek v ovzduší, ve vodě nebo na zemském povrchu. [1]

1.2.5 LIBS

Základem každého měření pomocí metody LIBS je spektro-plazma, která obsahuje informace o prvcích v cílovém výběru. Tato informace se nachází

na specifické vlnové délce. Informace je důležitá pro analýzu vzorku. V dalších kapitolách můžete najít informace o typu analýzy.

1.2.5.1 LIBS analýza

Jak bylo uvedeno výše, LIBS analýza může být kvalitativní nebo kvantitativní. Kvalitativní analýza zjišťuje přítomnost daného prvku ve vzorku. Kvantitativní analýza se snaží zjistit množství daného prvku ve vzorku.

Kvalitativní analýza

Jedním z faktorů, který ovlivňuje všechna měření pomocí metody LIBS, je jednoduchá identifikace prvků ve vzorku pomocí stavu povrchu. LIBS je v podstatě analytická technika, která opakuje odběr vzorků na stejném místě. V některých aplikacích je povrchová detekce užitečnou funkcí.

Kvantitativní analýza

Konečným cílem každé analytické techniky je poskytovat vysoce kvantitativní analýzu, která je určena vysokou přesností koncentrace druhu ve vzorku, absolutním množstvím druhů nebo stanovením plochy koncentrace (např. $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$). Kvantitativní analýza začíná určením odezvy systému pro dané koncentrace nebo množství zájmu. To má obvykle podobu kalibrační křivky, podle které se vytváří hodnocení. Obvykle je kalibrace silně závislá na analýze podmínek, takže je pro kvantitativní analýzu vzorku potřeba zajistit stejné podmínky pro všechna měření. V LIBS analýze existuje mnoho parametrů, které mají vliv na přesnost a správnost měření. Některé z nich mohou být kontrolovány, například stabilita laserového pulsu energie. Ostatní parametry jsou závislé na vzorku a postupu jeho odběru.

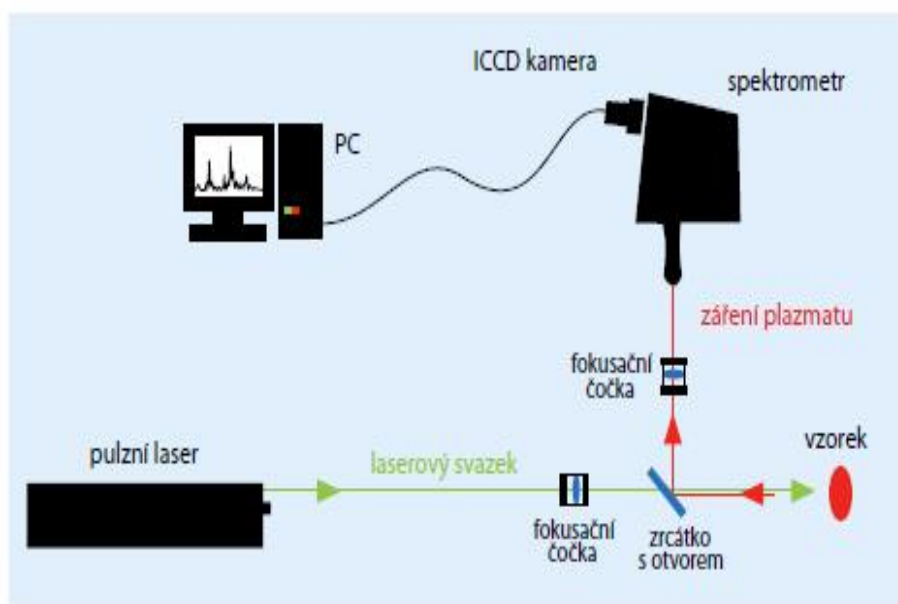
Výhodou analýzy metodou LIBS je, že materiály mohou být odebrány přímo na malé ploše a nepotřebují žádnou přípravu. [6]

1.2.5.2 Základní instrumentace LIBS

Instrumentace LIBS může být relativně jednoduchá a skládá se ze čtyř základních součástí: pulsní laser, zaostřovací optika, snímací optika a spektrometr vybavený detektorem synchronizovaným s laserovým pulsem. Využít lze laserů s různou vlnovou délkou i různou dobou trvání pulzu. V praxi se však nejčastěji používají nanosekundové Nd:YAG lasery v různém uspořádání. [6]

Tento typ laseru využívá aktivního prostředí krystalu ytrito-hlinitého granátu dopovaného neodymem, který ve svém základním uspořádání emituje záření o vlnové délce 1064 nm. V pulzním uspořádání je délka pulsu 5-10 ns a typický průměr emitovaného paprsku okolo 5 mm (v závislosti na průměru krystalu). K buzení tohoto typu laseru se používají buď pulzní xenonové výbojky, anebo se v poslední době stále častěji objevují Nd:YAG lasery, čerpané pomocí diod. To je vhodné především pro mobilní sestavy, kde je miniaturizace celého uspořádání klíčová. [7]

Zaostření laserového paprsku může být v nejjednodušším případě zajištěno pouze jednoduchou čočkou. Sběrná optika má za úkol co nejefektivněji transportovat emitované záření na štěrbinu spektrometru. Oblíbeným a velice jednoduchým způsobem je použití kombinace zrcadla s otvorem a jednoduché čočky (obr. 4).



Obr. 4: Uspořádání se zrcadlem s otvorem[8]

Pro metody LIBS se používají v zásadě dva typy spektrometrů. Dnes se používají výhradně v kombinaci s polovodičovými detektory typu CCD. Důležitým požadavkem na detektor při spektrometrii laserem buzeného plazmatu je možnost rychlého zapnutí/vypnutí, možnost synchronizace s pulsy laseru a dostatečná citlivost. Tyto požadavky běžně CCD detektory bohužel nesplňují. Pomocí těchto detektorů jsou snímána celá spektra v přesných časových intervalech po pulsu laseru. Přesné časové nastavení „detekčního okna“ je velice důležité a je předmětem optimalizace každé dané aplikace. Protože během pulsu laseru a krátce po něm se emise mikroplazmatu vyznačuje vysokým pozadím, které je z analytického hlediska nevyužitelné, je důležité pečlivě zvolit čas zpoždění. Obvykle se volí čas zpoždění řádově 0,5 až 2 mikrosekundy po pulsu laseru. [9]

V poslední době se začínají objevovat na trhu komerční LIBS spektrometry, které nevyžadují žádnou složitou obsluhu ani údržbu. Nastavené parametry se dají většinou měnit v úzkém rozmezí a ovládací software obsahuje metody optimalizované pro daný typ materiálu. Tyto systémy jsou vhodné pro rutinní použití v laboratoři. Vedle toho se na trhu objevují různá speciální zařízení, se kterými se v praxi zatím ještě běžně nesetkáme, avšak potenciál jejich využití je poměrně široký. [10]

Double pulse LIBS

Základním požadavkem LIBS je jasné rozlišení jednotlivých spektrálních čar a přesné měření jejich intenzit. Ideálním případem je získání co největších intenzit spektrálních čar při vytvoření co nejmenšího ablačního kráteru. Docílit toho lze např. použitím dvou vzájemně časově posunutých laserových pulsů. [11] Tato dvoupulsní technika se používá ve dvou základních geometrických uspořádáních – pravoúhlém a rovnoběžném.

V případě pravoúhlého uspořádání svírají laserové paprsky vzájemně úhel 90° , kdy jeden paprsek dopadá kolmo na vzorek a druhý je veden paralelně s povrchem vzorku. Při rovnoběžné konfiguraci oba laserové paprsky dopadají kolmo na vzorek.

Efektivitu u DP LIBS můžeme zvýšit vhodně zvolenými vlnovými délkami a energiemi jednotlivých pulsů. Většina zdrojů uvádí využití stejné vlnové délky

pro oba pulsy, zejména základní vlnové délky Nd:YAG laseru, tedy 1064 nm. S výhodou lze však použít kombinaci různých vlnových délek. Do oblastí, ve kterých se LIBS spektra dosud podrobně zkoumají, patří: IR záření (nad 900 nm) a UV záření (pod 100 nm), až na x-rays oblasti. [6, 8]

1.2.5.3 Budoucnost LIBS

Existují otázky o schopnosti LIBS udržet si pozici proti konkurenčním technologiím, aby zůstaly kvalitní technologií i do budoucna. Jde zejména o pochopení procesů, jak je vytvořená LIBS plazma, jak LIBS kontrolovat a jak zvýšit reprodukovatelnost, což dospělo k některým zlepšením v posledních letech:

- Objektiv povrchu z dálkových ovládní, což je užitečné především pro nerovné povrchy a zejména v oblasti, jako je třídění odpadů.
- Působení laserového paprsku tak, aby byl snížen vliv na drsnost povrchu.
- Získání optických vláken pro přenos laserového paprsku v blízkosti vzorku.

V současnosti není žádný nedostatek v metodě LIBS. Všeobecně se přemýšlí o možnostech, jak by mohly analytické schopnosti LIBS zvýšit poznání světa. Povrchové skenování pomocí LIBS zjišťuje stále větší množství informací. [1]

1.3. Toxikologie

Toxikologie je věda, zkoumající nežádoucí biologické vlastnosti látek a jedy. Za zakladatele toxikologie považujeme středověkého lékaře 16. století Paracelsusa.

Nežádoucí toxické účinky se dají zjistit pomocí styku s organismem při tzv. biologickém pokusu. Vliv toxické látky nebo míru toxicity uvádějí v tzv. letální dávce, tj. smrtelná dávka (LD 50), která se uvádí v gramech, nebo miligramech na 1 kilogram živé hmotnosti. Číslo 50 znamená, že při použití daného množství látky 50% živých organismů přežije a 50% uhynie.

Důležité speciální účinky:

- *karcinogenní účinky* – obtížně prokazatelné, sleduje se vznik konkrétního nádoru,
- *mutagenní účinky* – látky s těmito účinky jsou schopny vyvolávat změny v bílkovinných řetězcích (s genetickými informacemi, mutace = přetváření bílkovinných řetězců),
- *teratogenní účinky* – zasahují do vývoje embrya, negativně ovlivňují embryonální vývoj,
- *strumigenní účinky* – vliv na závažná onemocnění štítné žlázy, ovlivňují distribuci jódu do štítné žlázy. [12]

1.3.1. Prach a jeho účinky na lidský organizmus

Prach je všude přítomný nepřítel nejen živých organismů, ale i pomocných přístrojů, například mechaniky, elektroniky a optiky využívaných nástrojů. Může ovlivnit i další oblasti a věci kolem nás.

Prach má různé cesty výroby: od průmyslu až do našich domovů, zahrad a hřišť. Prach v závislosti na svém původu je dráždivý a v různé míře toxický skoro na celý organismus, například na kůži, dýchání, sliznice a oční spojivky. Ve spojení s dalšími toxickými látkami může poškodit i vnitřní orgány. Také může vyvolat poškození plodu v matčině těle nebo rakovinové bujení.

Těžké kovy v atmosféře

Pod pojmem těžké kovy rozumíme kovy, mezi které patří např. železo, měď, zinek, chrom, nikl, kadmium, olovo a rtuť, o hustotě vyšší než 5g/cm^3 . Některé z nich jsou pro živé organismy nezbytné (železo, měď, zinek), ale pouze v limitovaných koncentracích, při větší dávce jsou toxické. Jiné jsou jedovaté při všech koncentracích (olovo, rtuť, kadmium) a nesmějí vstoupit do organismu. Zásluhou lidské činnosti je však již velká část těžkých kovů rozptýlená v půdě, atmosféře i v organismech, v některých případech (olovo, rtuť) je jejich množství v biologických cyklech několikaset násobně vyšší, než by odpovídalo přirozenému prostředí.

Toxické kovy jsou kovy, které již ve velmi malých dávkách působí negativně na životní prostředí nebo organismy, mají toxické účinky. Mezi vysoce toxické kovy patří Hg, Cd, Pb a As. Schopnost se navázat na $-SH$, $-COOH$ a $-NH_2$ skupiny biologických struktur, čímž přeměňují jejich strukturu, a tím i funkci, je příčinou toxicity některých kovů. Mohou například deaktivovat různé enzymy nebo nahrazovat jiné důležité prvky v biomembránách. Celkový toxický účinek těchto kovů ovlivňuje nejen množství, ale i forma přijatého kovu a cesta vstupu do organismu.

Vzduch obsahuje 78,08% dusíku, 20,95% kyslíku a složky jako argon, oxid uhličitý a vzácné plyny. Navíc obsahuje další polutanty – mezi které patří hlavně prach, kouř, saze, výfukové a další plyny i pevné částice. Koncentrace těchto polutantů v atmosféře závisí na mnoha faktorech, například na hustotě osídlení a dopravy, množství populace, dále na místě a typu průmyslu v dané lokalitě. [14]

Příčinou vzniku pevných částic může být jak přírodní proces, např. výbuch sopky, větrná bouře nebo lesní požár, tak i lidská činnost, např. spalování uhlí, ropy, dřeva nebo odpadů, které ohrožují celou atmosféru.

Jednou z příčin vedoucích ke vzniku prachových částic jsou automobily s dieselovými motory, které nemají katalyzátor a jejichž výfukové plyny obsahují množství malých prachových částic (sazí) vznikajících nedokonalým spalováním nafty. Dále částice vznikají obrysem pneumatik ob povrch materiálu vozovky.

Pevné částice však mohou vznikat i jinými, méně očekávanými procesy. Běžné vaření (i na elektrickém vařiči) je také jednou z možných cest, protože zvyšuje dočasně koncentraci částic ve vzduchu více než $10\times$ oproti hodnotám pozadí (pro ultra jemné částice až $550\times$). Dalším významným domácím zdrojem částic je cigaretový kouř. Menší vliv pak mají také např. svíčky či spreje na vlasy. [15]

Prachové částice se vyskytují skoro všude. Prach je možné rozdělit na inertní, se kterým se lidský organismus dovede vypořádat bez větších komplikací, a na prach kontaminovaný. Tento prach v závislosti na tom, co přesně obsahuje, může být pro lidský organismus nebezpečný. Nejčastěji bývá prach zamořen těžkými kovy, které se v těle ukládají a je obtížné nebo nemožné se jich zbavit. Mohou se v organismu postupně hromadit a jejich nepříznivé účinky se mohou projevit až po čase.

Z hlediska životního prostředí a jeho ochrany lze za nejvíce nebezpečné označit tyto chemické prvky: kadmium, rtuť, olovo, arzén a chrom. Jako rizikové se k nim podle Světové zdravotnické organizace (WHO) ještě připojují mangan, nikl, radon a vanad. [16]

1.3.2. Vliv velikosti částic na organismus

Prach můžeme dělit podle různých kritérií, v předchozí podkapitole byla popsána jedna z možností klasifikace prachu. Základní dělení prachu je podle toxicity na toxický a netoxický prach. Podle původu získáme skupiny prachu, od kterých se pak odvíjejí účinky na lidský organismus. [17]

Z hlediska působení na zdravotní stav byly definovány různé frakce prachových částí, což je označované obecně jako PM_x v závislosti na jejich velikosti udávané v mikrometrech. Obvykle se stanovují částice o velikosti:

- PM_{10} – částice menší než 10 μm ,
- $PM_{2,5}$ – částice menší než 2,5 μm (ne celoplošně),
- PM_1 – částice menší než 1 μm (méně často),
- $PM_{0,1}$ – částice menší než 100 nm (výjimečně). [17]

Koncentrace těchto částic jsou obvykle udávány v jednotkách objemové hustoty (např. v mg/m^3) – odpovídají celkové hmotnosti částic. Reaktivita a vliv částic na zdravotní stav organismu spíše souvisí s povrchem či počtem částic. Čím jsou částice menší, tím je jejich počet při dané objemové koncentraci větší. Proto je i riziko spojené s částicemi $PM_{2,5}$ a PM_1 podstatně vyšší. [15]

Dále můžeme rozdělit prach z hlediska působení na člověka na:

- Prach s převážně nespecifickým účinkem,
- prach s fibrogenním účinkem,
- prach s dráždivým účinkem,
- minerální vláknitý prach.

Expozice prašných částic a jejich zdravotních účinků mohou mít různou formu.

Styk pokožky s některými prachy, jako je většina organických prachů a některé anorganické a vláknité prachy, může způsobovat podráždění nebo alergické odezvy, zvláště u citlivých osob. [18]

Hlavní a nejčastější cestou vstupu prachu do lidského organismu jsou dýchací cesty. V horních dýchacích cestách jsou zadržovány hrubé prachové částice. Pohybem řasinkového epitelu, kterým je vystlána nosní dutina, se dostávají s hlenem do nosohltanu a jsou spolknuty, vykašlány nebo vykýchány. Větší částice postupně v dýchacích cestách sedimentují (horní dýchací cesty zachytí částice větší než 5 μm), menší částice proniknou hlouběji. Čím menší rozměr má částice prachu, tím větší je pravděpodobnost průchodu do plicních sklípků, například pro částice velikosti 3 μm je tato pravděpodobnost vyšší než 50%. Malé částice tvořící frakce prachu, které jsme schopni vdechnout až do plic je z hlediska zdravotního rizika nejnebezpečnější. Vdechování prašných částic způsobuje různé nepříznivé biologické reakce lidského organismu. Vysoké koncentrace prachu v ovzduší způsobují usazování prachových částic v očích, nosu a ústech a s tím spojené nepříjemné pocity. Dlouhodobé působení vysokých koncentrací jakéhokoli prachu na organismus, včetně prachu bez specifických účinků (někdy nazývanému „inertní“), obtěžuje samočisticí mechanismy plic, snižuje celkovou obranyschopnost člověka a může přispívat ke vzniku chronického zánětu průdušek.

Kromě toho mechanické působení prachových částic i jejich odstraňování může způsobovat poranění pokožky nebo sliznic. Podle rozdělení prachu z hlediska působení na člověka, považujeme za druhou skupinu fibrogenní prach, který je schopen vyvolat tvorbu plicních fibróz, tj. zvýšeného bujení vaziva v plicích.

Třetí skupina obsahuje prach s dráždivým účinkem, který se nejčastěji projevuje mechanickým drážděním sliznic dýchacích cest, spojivek očí a pokožky, u citlivějších osob i alergickými reakcemi. Některé prachy, zvláště organického původu, mohou vyvolávat přecitlivělost, projevující se např. jako průduškové astma. Infekční prach, který obsahuje choroboplodné zárodky zachycené na prašných částicích, může způsobit i vážná onemocnění, mezi ně patří i bakteriální a plísňové infekce způsobené bioaerosolem. Prachy toxické mohou způsobit kromě místního účinku na dýchací ústrojí i systematickou intoxikaci. Prachy obsahující toxické látky jsou absorbovány krví, což pak vede k nepříznivému vlivu na tkáň a orgány i vzdálené od místa vstupu

škodliviny. Karcinogenní prachy mohou při vdechnutí vyvolat nádorová onemocnění u lidí, kteří jsou těmto prachům vystaveni.

Na základě dlouhodobých studií byly vytvořeny předpisy, podle kterých se měří a posuzují účinky prachu v pracovním prostředí. Základní normou je ČSN EN 481: „Ovzduší na pracovišti. Vymezení velikostních frakcí pro měření polétavého prachu“. [3] Tato norma definuje konvence pro odběr vzorků velikostních frakcí, jež musí být používány pro hodnocení účinků polétavého prachu vdechovaného na pracovišti. V praxi jsou tyto konvence používány pro specifikaci přístrojů pro odběr polétavého prachu k měření koncentrací odpovídajících definovaným frakcím. Pro pracovní prostředí se používají k posouzení prašnosti termíny vztahující se k jednotlivým frakcím prachu, tj. vdechovatelná frakce (celková prašnost), thorakální frakce (částice které pronikají za hrtaň) a respirabilní frakce (vdechovatelné částice pronikající do dýchacích cest). Obvykle se stanovuje celková prašnost, u prachů s možnými nebo převážnými fibrogenními účinky. Frakce thorakální se zatím v pracovním lékařství nehodnotí. [18, 19]

1.3.3. Metody pro stanovení těžkých kovů

Pro zkoumání těžkých kovů dnes můžeme využít spoustu technik, velká část z nich jsou analytické metody od spektrofotometrických až po elektrochemické. V současné době je jedna z nejpoužívanějších metod pro stanovení těžkých kovů atomová absorpční spektrometrie (AAS), která je používána pro široké spektrum biologických a environmentálních vzorků. Také v nedávné době byl publikován článek o využití metody AAS ve spojení s průtokovou injekční analýzou ke stanovení stopových množství těžkých kovů.

Mezi metody pro studium těžkých kovů využívající indukčně vázaného plazmatu patří hmotnostní spektrometrie (ICP MS) a optická emisní spektrometrie (ICP OES), technické parametry jsou dále popsány v kapitole 2.4.

Metodu ICP MS využil například Ayrault pro detekci těžkých kovů v ovzduší [20] nebo Lee pro studium environmentálních vzorků. De la Rosa naopak využil techniku ICP OES pro velmi citlivé stanovení iontů kadmia ve své práci. [21] Výhody

a nevýhody obou metod ICP MS a ICP OES byly shrnuty a porovnány Grotiim v jeho publikovaném článku. [22]

Kromě klasických spektrálních metod se stále často využívají jiné skupiny metod, a to jsou elektrochemické metody. Elektrochemické metody jsou vysoce citlivé, rychlé a selektivní metody na zjišťování anorganických i organických látek ve složité biologické matrici. Podstatou elektrochemických metod je studium závislosti elektrochemického chování roztoků na jejich složení a koncentraci. Objektem zkoumání je elektrochemický článek – soustava, v níž je analyzovaný roztok v kontaktu s elektrodami. Elektrody zprostředkují jeho spojení s měřicím přístrojem, který sleduje některé z elektrických veličin (proud I , potenciál E , vodivost G , elektrický náboj Q , kapacitu C , aj).

Mezi nejnovější elektrochemické metody, které jsou využívány pro stanovení kovů, patří odčítací anodická rozpouštěcí voltametrie. Ve výše uvedené metodě jako pracovní elektrodu využívají převážně visící rtuťovou kapkovou elektrodu, ovšem lze také využít speciální elektrody jako např. bizmutovou elektrodu a uhlíkovou elektrodu, která se využívá pro detekci platinových cytostatik (leky používané pro protinádorovou léčbu). V nedávné době se vědci zabývali stanovením těžkých kovů pomocí biosenzorů založených na interakci těžkého kovu s DNA, enzymem, bakterií a proteinem. Výsledky experimentu byly publikovány v několika pracích. Například Wu a Lin publikovali práci popisující využití metalothioneinu pro konstrukci proteinového biosensoru detekujícího těžké kovy. [23]

1.4 Pyrotechnické složení

Pyrotechnické složky jsou klasifikovány jako výbušniny. Podobné složky jsou tvořeny hořlavinami, okysličovadly a dalšími látkami. Materiály, které jsou používány pro přípravu daných složek, mohou být klasifikovány z hlediska použití a skladování následujícím způsobem:

- Materiály tvořící pyrotechnickou složku (okysličovadla, barviva, atd.),
- pojiva – materiály používané jako pomocné látky při výrobě.

K materiálům tvořícím pyrotechnickou složku nebo prskavku patří oxidační činidla, to jsou obvykle sloučeniny s vysokým obsahem kyslíku. Za vlhka by měly vykazovat neutrální reakce. Měly by být stabilní v širokém teplotním rozmezí (minimálně do 100°C), a přesto při vyšších teplotách snadno rozložitelné za uvolnění kyslíku. Po chemické stránce se dají v pyrotechnice využít pouze záporné ionty (anionty), které obvykle obsahují nízkoenergetické, snadno rozkladatelné vazby Cl–O nebo N–O. Příkladem jsou níže uvedené ionty:

- NO_3^- - dusičnanový ion ,
- ClO_4^- - chloristanový ion ,
- O^{2-} - oxidový ion .

Dusičnan strontnatý $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ je jedna ze dvou solí, kterou jsem použil pro přípravu prskavek ve své diplomové práci a která je také příkladem oxidačního činidla. Tato sloučenina se používá zřídka, pouze jako oxidační činidlo ve směsích, ale je často kombinována s chloristanem draselným ve směsích červeně barvících plamen. Je to bílá krystalická pevná látka s teplotou tání 570°C. V blízkosti jeho bodu tání se dusičnan strontnatý rozkládá podle rovnice.(2, 3)



Při této rozkladné reakci vzniká jako meziprodukt dusitan strontnatý $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$, který se dále rozkládá na SrO, NO a NO_2 . V popelu směsí s nízkou teplotou plamene lze nalézt podstatné množství dusitanů.

Kromě oxidačních činidel pyrotechnické směsi obsahují také palivo nebo dárce elektronů, který reaguje s uvolněným kyslíkem za vzniku oxidovaných produktů a tepla. Toto teplo umožní vznik mnoha možných efektů jako je barva, záblesk, světlo, kouř nebo hluk. [24]

Příkladem paliva může být hliník, který je po hořčíku nejrozšířenější kovové palivo. Hliník je cenově dostupný, lehký, stabilní při skladování a existuje v různých tvarech a velikostech. V experimentální části byl využit práškový bílo-šedý hliník. Hliník má teplotu tání 660°C a teplotu varu přibližně 2500°C. Jeho spalné teplo je

$H = 1,77 \text{ kJ/g}$. Na vzduchu chemicky stabilní, protože jeho povrch je pokryt filmem oxidu hlinitého, který ho chrání před korozí. Je také stabilní ve vodě nebo slabých kyselinách při pokojové teplotě, protože v takovém případě je jeho povrch potažen filmem hydroxidu hlinitého. [24, 25]

Jeden z hlavních efektů pyrotechniky je barevné jiskření po zapálení prskavky. Rozlišujeme dva typy barvení – barvení plamene a barvení dýmu. Pro barvení plamene se používají jen některé prvky, které obvykle tvoří součást molekuly okysličovadel a různé toxické soli, ale pro barvení dýmu jsou používána organická barviva.

Obarvení plamene je děj fyzikální, který probíhá uvnitř atomu každého prvku. Tento prvek se nejdříve zahřeje na určitou teplotu a pak na okraji plamene zchladne. energii, kterou při zahřátí přijal, musí během ochlazení zase vydat.

Existuje několik prvků, které takto uvolňují energii v oblasti spektra viditelného pro lidské oko. Při použití stejného prvku je výsledná barva vždy stejná. Nejsme schopni dosáhnout jakéhokoli odstínu pouhým mísením prvků. Tento děj probíhá jen při teplotách, za kterých se látka nachází v plynném stavu, který umožní rozklad molekul na ionty. Příklady barevných plamenů jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1: *Látky barvící plamen (světelné složky)*

Barva	Prvky	Sloučeniny
Červená	Stroncium (Sr), Lithium (Li)	Chloridy, chlorečnany, dusičnany, uhličitany, sulfáty.
Oranžová	Vápník (Ca)	Chloridy, uhličitany, sírany.
Žlutá	Sodík (Na)	Chloridy, dusičnany, uhličitany.
Zelená	Baryum (Ba), Bor (B)	Chloridy, chlorečnany, dusičnany, chromany, uhličitany.
Modrá	Měď (Cu)	Chloridy, uhličitany, sírany, oxidy, arsenity.
Zlatá	Uhlík (C), Železo (Fe)	Dřevěné uhlí, železné piliny.
Bílá/Stříbrná	Hliník (Al), Titan (Ti), Hořčík (Mg)	Práškové kovy.

1.4.1. Toxikologie pyrotechnických složek

Stroncium (Sr)

Charakteristika: Poměrně měkký, lehký, reaktivní kov, který se svými vlastnostmi více podobá vlastnostem alkalických kovů a patří k lepším vodičům elektrického proudu a tepla. Soli stroncia barví plamen červeně. Na vzduchu stroncium okamžitě pokrývá vrstvou nažloutlého oxidu a práškový stroncium schopen samovolně vzníčit. Při zahřátí se snadno slučuje s dusíkem na nitrid strontnatý Sr_3N_2 a s vodíkem na hydrid strontnatý SrH_2 . S velkým množstvím prvků tvoří za vyšších teplot sloučeniny. [26]

Toxicita pro živé organismy: Stroncium se špatně vstřebává, což snižuje akutní toxicitu. Jakmile se ale vstřebá, je to látka, která zničí i zárodky zubů, váže se do kostí, ovlivňuje tkáň a hypofýzu, způsobuje ekzémy v lymfatické oblasti a vypadávání vlasů.

Sloučeniny: V případě průniku do zdroje pitné vody se může dusičnan strontnatý redukovat na dusitan strontnatý, které způsobují dětskou methemoglobinemii a vedou k tvorbě karcinogenních nitrosoaminů. Pro dusičnan strontnatý je hodnota $\text{LD}_{50} = 1,892 \text{ mg}(\text{Sr}^{2+})/\text{kg}$ (dávka pro krysu – orálně). [27]

Baryum (Ba)

Charakteristika: Poměrně měkký, lehký, reaktivní kov, který se svými vlastnostmi více podobá vlastnostem alkalických kovů a patří k lepším vodičům elektrického proudu a tepla. Je nejreaktivnější z kovů alkalických zemin a reaktivitou se podobá alkalickým kovům. Soli barya barví plamen zeleně. Na vzduchu se okamžitě pokrývá vrstvou nažloutlého oxidu a práškový baryum schopen samovolně vzníčit. Při zahřátí se snadno slučuje s dusíkem na nitrid barnatý Ba_3N_2 a s vodíkem na hydrid barnatý BaH_2 . S velkým množstvím prvků tvoří za vyšších teplot sloučeniny. Baryum je zásadotvorný prvek a rozpouští se v běžných kyselinách za tvorby barnatých solí. Nerozpouští se v roztocích hydroxidů. [26]

Toxicita pro živé organismy: Zdravotní účinky různých sloučenin barya závisí na tom, jak je konkrétní sloučenina rozpustná ve vodě. Například síran barnatý se nerozpouští ve vodě a má malé účinky na zdraví. Sloučeniny barya, jako uhličitán barnatý, chlorid barnatý a hydroxid barnatý, které jsou rozpustné ve vodě, mohou mít nepříznivé účinky na zdraví. Expozice velkého množství barya trávicím traktem může způsobit ochrnutí nebo smrt. Expozice malého množství za krátkou dobu způsobí potíže s dýcháním, zvýšený krevní tlak, změny v srdečním rytmu, podráždění žaludku, drobné změny v krvi, svalovou slabost, změny nervových reflexů, otok mozku a poškození jater, ledvin, srdce, sleziny.

Sloučeniny: Všechny ve vodě rozpustné soli barya jsou prudce jedovaté. Pro dusičnan barnatý je hodnota $LD_{50} = 20,1 \text{ mg (Ba}^{2+}\text{)}/\text{kg}$ (dávka pro krysu – orálně). [27]

1.4.2. Legislativa pyrotechnických výrobků

Dříve se pro pyrotechnické účely používala celá řada toxických sloučenin, zejména sulfidů arsenu a oxidů olova. V současnosti je obsah pyrotechnických složek omezen Evropskou normou ČSN EN 14035. Ta zakazuje používat v pyrotechnických složkách následující látky :

- Arzen nebo sloučeniny arsenu,
- směsi obsahující chlorečnany ve větším množství než 80 %,
- olovo nebo sloučeniny olova,
- sloučeniny rtuti,
- bílý fosfor,
- pikráty nebo kyselinu pikrovou,
- zirkon ve formě částic menších než 40 nm a další látky. [28]

Sporným zůstává použití barnatých solí. Dusičnan barnatý se používá pro výrobu prskavek zeleně barvících plamen. Přestože baryum a jeho soli jsou silně toxické, jejich používání není výše uvedenou normou regulováno.

1.4.3. Environmentální aspekty pyrotechniky

V současné době někteří vědci, zabývající se problematikou ekologie, označují pyrotechniku jako jeden ze zdrojů znečištění životního prostředí. Základní problém v pyrotechnice je představa „co vyletí nahoru, musí zase spadnout dolů“. Jinými slovy, chemikálie používané v pyrotechnice se jednoduše nikam neztratí, jsou rozptýleny do životního prostředí a mohou ovlivňovat zdraví v různé míře. Jedná se jak o produkty hoření, tak o nespálené komponenty pyrotechnických složek. [29] Je tedy nasnadě, že environmentální aspekty pyrotechniky jsou zaměřeny na nejčastěji se vyskytující toxické prvky a sloučeniny. S ohledem na množství a četnost výskytu v soudobých formulacích pyrotechnických výrobků se jedná zejména o tři druhy emisí:

- Chloristany,
- toxické prvky – Ba, As,
- těžké kovy – Pb, Cd.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část této diplomové práce můžeme rozdělit na dvě hlavní části, a to jsou kvalifikace sloučenin Ba a Sr metodou LIBS a zjišťování množství prvku v připravené kalibrační řadě s využitím metody ICP OES.

Pro experimenty byly vybrány dva prvky a samozřejmě také jejich soli, které jsou vhodné i na přípravu prskavek. Přípravu prskavek a jejich další zapálení jsem prováděl v laboratoři katedry materiálového inženýrství Fakulty textilní. Pro hlubší zkoumání částic prachu od zapálených prskavek byly provedeny analýzy v různé vzdálenosti od místa zapálení a v různém časovém intervalu. Dále probíhala analýza za použití elektronového mikroskopu, za pomoci kterého jsem byl schopen zjistit velikost částic prachu z vytvořených prskavek.

Experimentální část obsahuje několik druhů experimentů a měření. První z nich je příprava kalibrační řady, která obsahovala roztoky s různými koncentracemi prvků. Tyto roztoky byly dále použity pro analýzu metodou ICP OES pro vytvoření kalibrační řady. Druhá cesta zahrnovala pokusy rozprášení soli na předem definovanou plochu v různém množství a pak stírání soli mokřým stěrem za pomoci vybrané textilie. Třetí experiment byl zapálení prskavek, které jsem připravil ve dvou variacích. První z nich je s obsahem barya, druhá obsahuje stroncium. Detailnější popis přípravy prskavek je dále popsán v diplomové práci.

Metodou ICP OES bude zjištěno množství prvků Ba a Sr v roztocích o vzrůstajících koncentracích. Uvedené grafy musí prokazovat lineární závislost pro splnění podmínek experimentu. Na základě toho bude provedeno porovnání toxicity prskavek s maximálním dovoleným množstvím prachu a vliv na člověka a živé organismy.

2.1. Použité materiály a pomůcky

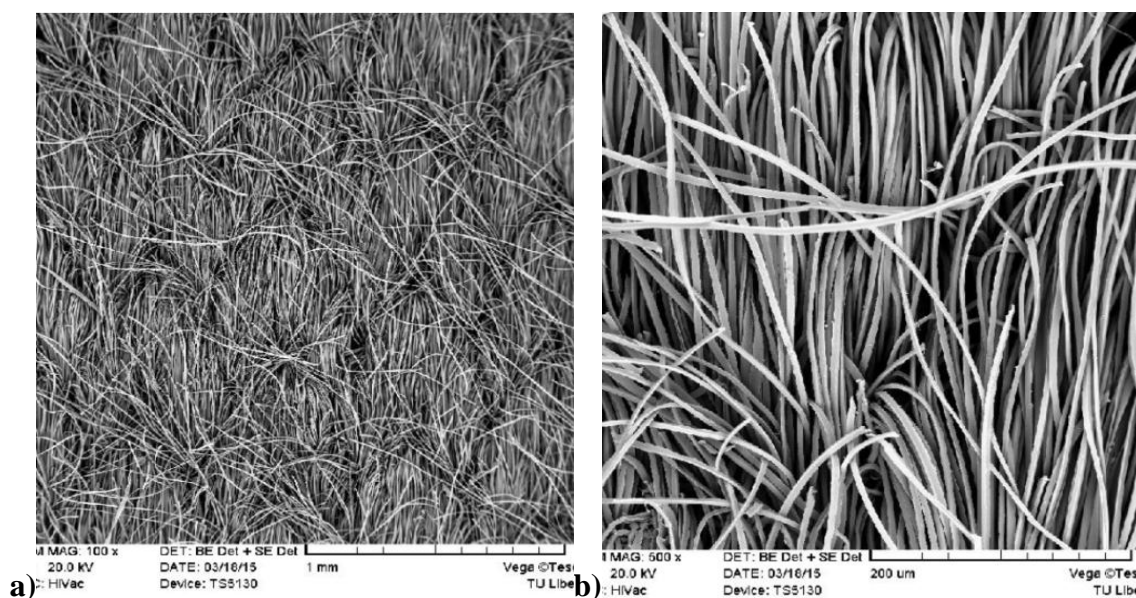
Pro experimenty v této diplomové práci bylo využito několik prvků pro přípravu prskavek. Jejich složení a způsob přípravy můžete najít v další kapitole. V této kapitole budou popsány pomocné materiály, sloužící pro nanášení, stírání a vyhodnocení prachu

od vytvořených prskavek. V podkapitole 2.1.1. najdete informaci o textilním materiálu, využitém pro metodu stěru, a použitých chemikáliích. V podkapitole 2.1.2. je následně uveden seznam všech využitých pomůcek pro provedení experimentu.

2.1.1. Materiály

PES – mikrovlákn

Na základě experimentů z předchozích diplomových prací, ve kterých se studenti zabývali problematikou zjištění vhodného materiálu pro stěry, byla mnou zvolena textilie z PES mikrovláken jako nejlepší materiál pro provádění experimentů a dosažení lepších výsledků. Na obrázku č. 5 jsou představené fotografie z elektronové mikroskopie za použití různého zvětšení.



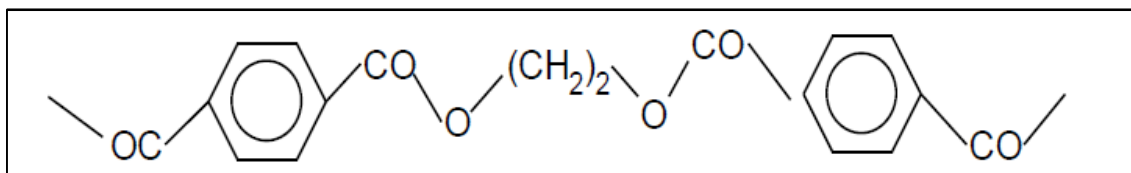
Obr. 5: *Polyesterové mikrovlákn*

a) Zvětšení 100× b) Zvětšení 500×

Polyesterové vlákno je vyrobeno ze syntetického polymeru. Vytváří se polykondenzací kyseliny tereftalové a etylénglykolu a je zvláknňováno z taveniny. Vlákn

než 1 dtex a vyznačující se velkým měrným povrchem. Pro provedení jednotlivých stěrů byl vybrán tento materiál, jelikož se velmi dobře osvědčil v rámci stěrů a měření na LIBS z předchozí diplomové práce. [30]

Nejznámějším představitelem je polyetylenglykoltereftalát, jako produkt kyseliny tereftalové a etylenglykolu. Jeho řetězec lze vyjádřit vzorcem, který je uveden na obrázku č. 6.



Obr. 6: *Struktura polyesteru*

Důležitým aspektem textilního materiálu jsou jeho geometrické parametry. Parametry použitého textilního materiálu jsou popsány v tabulce č. 2.

Tab.2: *Vlastnosti použité pleteniny*

Pletenina	Plošná hmotnost [g/m ²]	Dostava řádků [sloupků/100 mm]	Dostava sloupků [oček/100 mm]
PES-mikrovlákn	257	250	190

Některá polyesterová vlákna bývají při výrobě matována oxidem titaničitým, pro dosažení požadovaných vlastností těchto vláken.

Použité chemikálie:

- Dusičnan strontnatý $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – od firmy „Lachner“,
- chlorečnan barnatý $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ – od firmy „Lachner“,
- hliníkové vločky – od firmy „Lachema“,
- šelak – od firmy „Fichema“.

2.1.2. Pomůcky použité při experimentech

V experimentální části této diplomové práce byly prováděny různé testy, a proto byly použité různé nástroje a pomůcky, které jsou uvedeny níže:

- Skleněná deska s vyznačenými čtverci o rozměrech 10×10 cm,
- vozíček sloužící ke stěru prachu hranou ze stavebnice „Merkur“,
- jemné sítko pro nanášení barviva na skleněnou desku,
- fotoaparát značky „Olympus FE-340“,
- analytické váhy firmy „Sartorius“,
- sušárna HS 62 A nastavená na 80°C,
- silikonový podklad pro nanášení kalibrační řady,
- skleněná pipeta.

2.2. Prskavky

Prskavka je druh zábavní pyrotechniky, které se nejčastěji používají na dekorace, například o Vánocích nebo na oslavu Nového roku.

Během hoření prskavek dochází k chemické reakci, výsledkem které jsou drobné hořící částičky. Rozpad prskavky na drobné části způsobuje vznik barevných jisker, které vizuálně připomínají barevný plamen. Obecně se prskavka skládá z hořlavé směsi, a aby se celkem nerozpadla v ruce, zpravidla je umístěna na nehořlavou tyč, která je současně využívána pro držení hořící prskavky. Prskavky se vyrábějí v různých velikostech podle požadavků zákazníka s ohledem na vlastnosti prvku, obsazených v hořící směsi a přidávajících barvu plamenu nebo dýmu.

Detailnější popis všech složek, používaných pro přípravu hořlavých směsí, můžete najít v kapitole 1.4. Nyní krátce popíši čtyři hlavní složky a potřebné teploty pro reakci. Jedná se o dřevěné uhlí ve formě jemně namletého prášku, další je oxidovadlo, se kterým ve směsi nejčastěji bývá dusičnan barnatý či dusičnan draselný (obsah cca 50%), následující element je práškový hliník či železné piliny (cca 10%). Posledním je pojivo často v podobě škrobu nebo šelaku, které drží jednotlivé komponenty pohromadě. Při zapálení prskavky dochází k vzájemné reakci složky

s oxidovadlem za vzniku extrémně vysoké teploty okolo 1000 až 1100 °C a kyslíku. Při takových podmínkách dochází ke vzniku oxidu železitého a oxidu hlinitého, které tvoří odpadávající složky a které vytváří typický vzhled prskavky. [31]

2.2.1. Příprava a zapálení prskavek

Pro experimentální část v této diplomové práci nebyly využity hotové zakoupené prskavky z důvodu neznalosti přesného složení uvedených výrobků. Z tohoto důvodu byly v laboratořích katedry materiálového inženýrství Fakulty textilní provedeny testy na přípravu vlastních prskavek s obsahem Sr a Ba.

Prvním krokem byl správný výběr prskavky. Na základě vybraného typu zapalovací směsi jsem objednal potřebné složky. Různé složky mají různou formu, například některé jsou ve formě jemného prášku a druhé ve formě tenkého šelaku nebo vloček, a proto jsem potřeboval různé časové intervaly, abych mohl všechny vybrané složky jemně rozetřít, což bylo nezbytné pro správné namíchání směsi. Dobře promíchaná směs se krásně zapálí, na rozdíl od špatně promíchané směsi, která se nezapálí, ale bude pouze dýmit.

Do předem připravené kádinky jsem nasypal následně směsi pro budoucí prskavky a pak opatrně stále přidával vodu po kapkách do vzniku husté a polotekuté kaše.

Dalším krokem bylo nanášení vzniklé kaše na ocelové drátky o délce 200 mm ponořením drátku do kádinky v jeho poloviční délce. Tímto způsobem vznikla první vrstva, kterou jsem nechal uschnout po dobu 5 minut a poté jsem nanесl další vrstvu. Každou vrstvu jsem nechal uschnout stejně dlouho. Namáčení jsem provedl celkem desetkrát, až do vzniku požadované tloušťky prskavky. Prskavky o požadované tloušťce byly zavěšeny v sušárně 10-15 minut při teplotě 80 °C.

2.2.1.1. Stroncium

Prskavka s obsahem stroncia obsahuje sůl stroncia a šelak. Jejich procentuální množství jsou ukázaná v tabulce č. 3.

Sůl byla objednaná ve formě prášku, ale kvůli slepení a pro lepší promíchání směsi jsem ji musel také rozetřít najemno. Příprava prášku ze šelaku naopak potřebovala kvůli své formě hodně času a pro její rozetření jsem použil laboratorní sklo. Příprava prskavky probíhala způsobem uvedeným výše v kapitole 2.2.1.

Tab. 3: *Potřebné chemikálie pro přípravu prskavky se Sr* [31]

Chemikálie	Množství [%]
Dusičnan strontnatý	86
Šelak	14

Celková hmotnost připravené prskavky na kovové tyči je 6,40 gramu. Na základě toho, že také známe hmotnost kovové tyče, která se rovná 3,41 gramu, můžeme spočítat hmotnost vytvořené, suché prskavky, která se rovná 2,99 gramu.

Prskavka byla připravena podle uvedeného složení a po uschnutí byla zapálená. Příklad hoření prskavky je znázorněn na obrázku č. 7. Prskavka hoří červeně, což prokazuje přítomnost stroncia. (viz Tabulka č. 1)



Obr. 7: *Zapálená prskavka se Sr*

2.2.1.2. Baryum

Nejhezčí prskavky lze připravit jen při použití chlorečnanu, chloristanu a dusičnanu barnatého. Ještě jednou výhodou použití soli barya je využití levných chemikálií pro výrobu pyrotechniky. [31] Prskavka s obsahem barya obsahuje sůl barya, hliníkové vločky a šelak. Jejich procentuální zastoupení jsou zobrazeny v tabulce č. 4.

Sůl barya byla objednaná ve formě prášku a měla stejné podmínky přípravy jako sůl stroncia. Hliník byl přidán do směsi ve formě prachu a šelak byl jemně rozdrcen a následně přidán do směsi. Příprava prskavky probíhala stejným způsobem, jako je popsáno v kapitole 2.2.1.

Tab. 4: *Potřebné chemikálie pro přípravu prskavky s Ba* [31]

Chemikálie	Množství [%]
Chlorečnan barnatý	37
Al vločky	56
Šelak	7

Celková hmotnost připravené prskavky na kovové tyči je 5,32 gramu. Na základě toho, že je známa také hmotnost kovové tyče, která se rovná 3,41 gramu, můžeme spočítat hmotnost suché, připravené prskavky, která se rovná 1,91 gramu.

Prskavka byla připravena dle uvedeného složení a následně byla zapálena. Příklad hoření prskavky je znázorněn na obrázku 8.



Obr. 8: *Zapálená prskavka s Ba*

Připravená prskavka hoří zeleně, což prokazuje přítomnost barya. Další barvy plamenu můžete najít v tabulce č. 1 v kapitole 1.4.

2.3. Stěry

Metoda stěru je důležitá technika pro odhad přítomných látek ve zkoumaném vzorku, za které může být považován jakýkoliv zdroj, kterému je člověk každodenně vystaven.

Oblast životního prostředí je jedním z hlavních předmětů zkoumání. Jak uvádějí odborné zahraniční články i odborné zprávy, velmi často se provádějí stěry prachu, zaměřující se na oblast životního prostředí. Prach se vyskytuje všude kolem nás a má obrovský vliv na lidský organismus, protože prach obsahuje různé skupiny látek, které mohou škodit lidskému zdraví. Z tohoto důvodu jsou velmi často prováděny testy na zjištění koncentrací prvků v prachu, případně jejich snížení (omezení). Existují mnohé metody pro stírání vzorků a stanovení prachových částic. Krátký seznam těchto metod je uveden v kapitole 1.3.

Stěr povrchu je velmi důležitou technikou pro zjištění přítomnosti látek na různých druzích povrchů. Stěr, stírací technika a vhodné rozpouštědlo pro zkoumané látky jsou běžné komponenty pro techniky sběru těchto látek. Existuje několik typů těchto technik sběru, které se mohou velice lišit v závislosti na kontaminující látce a povrchu. Mohou se lišit i materiály, které pro stěr vzorku používáme. Další lišící se hodnotou je tlak, který využíváme při vykonávání tohoto procesu. Odlišný tlak je způsoben manuálním procesem u metody stěru. Různé vládní agentury zabývající se těmito metodami je rozdělily do tří základních oblastí použití:

- Životní prostředí,
- profesní aplikace,
- bezpečí domova.

Příkladem stíracích technik je metoda pro stanovení chemikálie umístěné na povrchu. Pro tuto metodu existuje rychlý a dostatečně snadný suchý stěr. To je možné uskutečnit při vhodném použití média odběru vzorku, ve spojení s vhodným rozpouštědlem. Pomocí této metody je typ a množství chemikálie na konkrétním

povrchu možné identifikovat setřením dostatečné plochy a následně jeho analyzováním.

Mezi další metody stěrů prachových částic je možné zahrnout stěry plošné a stěry hranou. U plošných stěrů je zapotřebí předmětu, který má větší plochu, např. kovový váleček, na který je připevněn materiál a třikrát se otočí kolem své plochy. Tento stěr může být proveden suchým i vlhkým materiálem. Ovšem tato metoda není zcela ideální pro zachycení malého množství částic. Další možností je stěr hranou. Princip je stejný, jen se stírá hranou definovaná délka plochy. Opět může být použit suchý i vlhký materiál. Oproti plochému stěru je tato metoda vhodnější. [32]

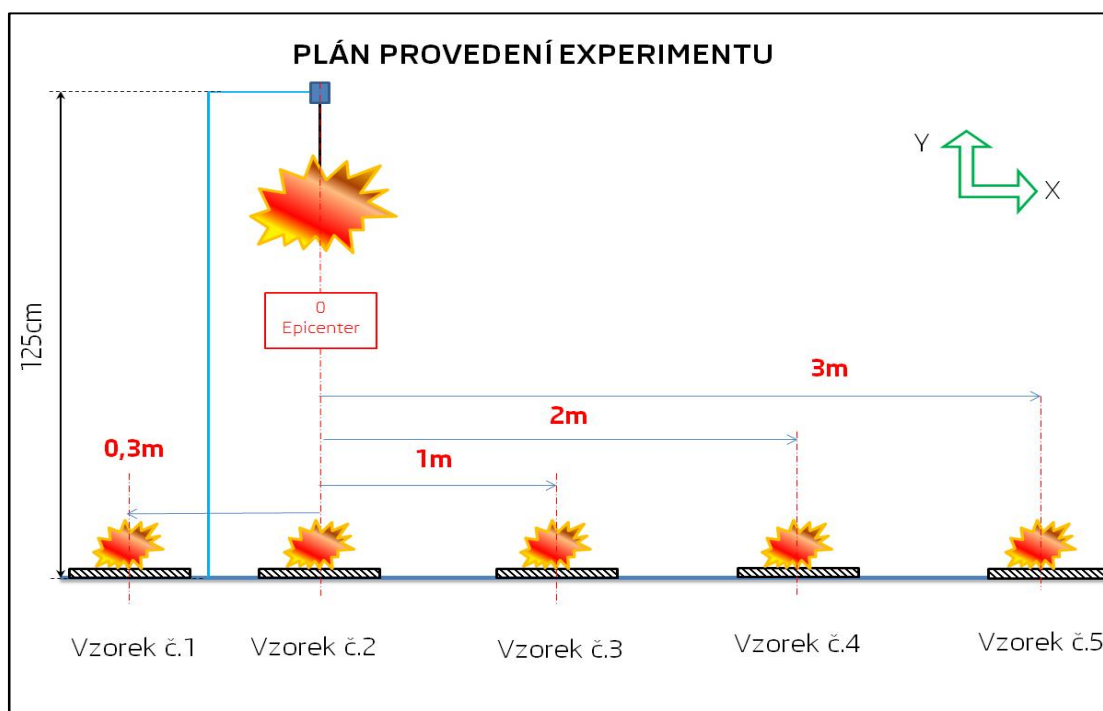
Na základě vypracované zprávy od US Enviromental Protection Agency (EPA) a spolupráce s dalšími organizacemi a laboratořemi byl sestaven hrubý přehled o stíracích metodách pro identifikaci úrovně stírací technologie a cílový seznam sloučenin. Ale neexistuje žádný přesný postup, jak získat vzorek stěru chemických látek, organofosfátových pesticidů a dalších toxických, průmyslových chemikálií. [33]

2.3.1. Metoda stěru

Zjišťování množství prachu Ba a Sr od zapálení prskavek jsem prováděl pomocí stěru povrchu a s využitím metody LIBS. Popis typu stěru můžete najít v podkapitole 2.3.1.2. Tato podkapitola obsahuje postup přípravy materiálu pro daný typ stěru, který jsem vybral na základě nejlepších výsledků z předchozích testů.

Zapálení prskavek bylo provedeno v předem uklizené místnosti o velikosti $21,7 \text{ m}^2$ ($7,1 \text{ m} \times 3,06 \text{ m}$) a výšce 3,35 m. Na podlaze byly rozloženy skleněné desky o velikosti $20 \times 20 \text{ cm}$ v pěti různých vzdálenostech od 0 cm do 3 metrů. Na těchto deskách jsem označil plochu stěru, ze které jsem stíral padající prach, o velikosti $10 \times 5 \text{ cm}$. Stírání bylo provedeno kontinuálně, a to hned po zapálení, po 10 minutách a po 1 hodině od okamžiku zapálení.

Na obrázku č. 9 je znázorněn plán provedení experimentu a zvolené parametry, jako jsou například vzdálenost uložení vzorku či výška fixace prskavky.



Obr. 9: *Geometrie provedení experimentu zjišťování prachových částic
z hořící prskavky*

2.3.1.1 Příprava vzorků pro stěr hranou

Z vybraných materiálů pro tvorbu stěrů (viz. Tab. č. 2) byly nastříhány vzorky o stejném rozměru 6×5 cm. Vzorky byly přehnuty v polovině tak, aby stírací hrana měla rozměr 5 cm a pomocí magnetů byly připevněny na hranu připraveného vozíčku určeného ke stírání prachu (viz. Obrázek č. 10).

Nastříhané vzorky byly postupně připevněny na vozíček pomocí magnetů a taženy po skleněné ploše s naprášenou solí stejnou rychlostí ve všech testech. Vždy po setření určené plochy byl vzorek opatrně sejmут z vozíčku a uložen pro další porovnávání. Vozíček byl použit v několika experimentech, a to při setření ze silikonového povrchu a ze skleněných desek, které jsem využil pro stěr prachu od prskavek. Mezi jednotlivými stěry u různých typů prskavek byly skleněné desky umyté vodou a usušené. Stěry byly prováděny i v závislosti na čase. Tímto způsobem jsem z jedné prskavky udělal pět stěrů ihned po zapálení, pět stěrů po 10 minutách

a posledních pět stěrů po jedné hodině od zapálení vzorku. Díky tomu jsem schopný zjistit, kolik prachu může zůstat ve vzduchu a kolik se v průběhu času vrátí na plochu.

Parametry stíracího vozíku:

- *Stírací hrana rozměr 5 cm,*
- *Stírací úhel = 40 °,*
- *Rychlost s jakou byl stěr proveden = 0,025 m/s.*



Obr. 10: Stírací zařízení pro stírání hranou

2.3.1.2 Mokrý stěr hranou

Příprava vzorků pro stěr:

Z předchozích diplomových prací jsem zjistil, že nejlepší způsob stírání prachu je stěr provedený mokrou hranou textilie.

Textilní materiál PES vybraný na základě dříve provedených experimentů byl nastříhán na vzorky o rozměru 5×6 cm, zvážen a pomocí pipety na něj byla rovnoměrně nanesena čistá voda tak, aby mokrý přivažek každého ze vzorků činil 100 %.

V rovnici (4) je uvedený vzorec výpočtu mokrého přivažku, který byl použit v diplomové práci při přípravě stěru.

Mokrý přivažek

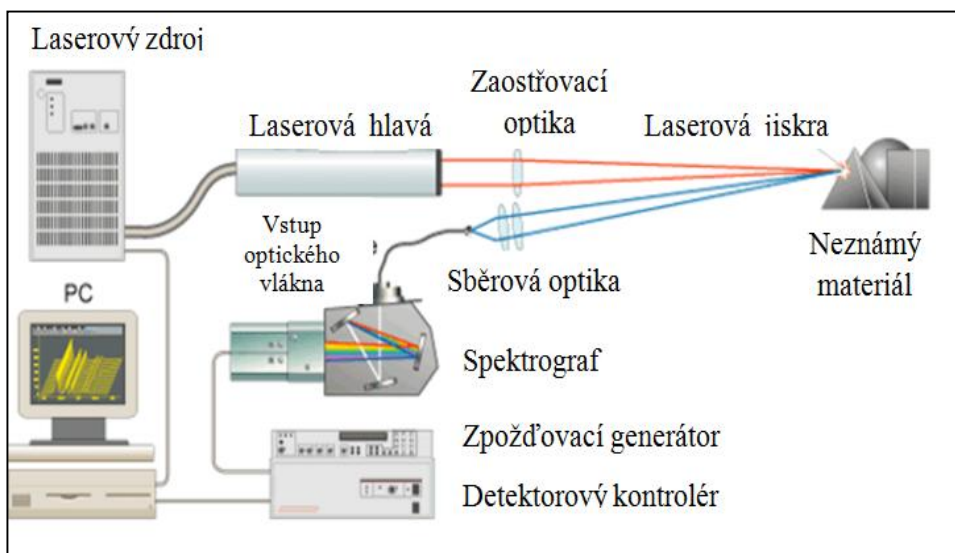
$$= \left(\frac{\text{hmotnost mokrého vzorku}[g] - \text{hmotnost suchého vzorku}[g]}{\text{hmotnost suchého vzorku}[g]} \right) 100 [\%] \quad (4)$$

Mokrý stěr byl proveden hranou vozíčku a na něj připevněnou textilií. Po provedeném stěru byl každý ze vzorků ihned vložen do vyhřáté sušárny a 10 min sušen, aby nedocházelo k dalšímu rozpíjení barviva mimo vytvořenou linii stěru. V mých experimentech jsem použil jako barvivo tužku.

2.3.2 Kalibrace stěru

Pro metodu LIBS byla použita stejná kalibrační řada jako u metody ICP OES. Měření bylo prováděno na analyzátoru LEA-S500, který se skládá z následujících základních jednotek: laseru, spektrografu, detektoru CCD, hardware-software systému (HSS), který slouží pro zpracování spektra a výsledků analýzy.

Schéma analyzátoru je uvedené na obrázku 11.



Obr. 11: *Bloková schéma LEA-S500*

Analyzátor používá dvojí impuls „Q-switched Nd:YAG“ laseru, který generuje záření o vlnové délce 1064 nm. Princip laseru je v generování stimulovaného záření. Výhoda použití je v jeho schopnosti pracovat v „Double pulse“ režimu, kdy dva

laserové pulsy s identickými parametry pracují se zpožděním impulsů.

Technické parametry přístroje LEA-S500

- „Q-switched Nd:YAG“ laser 1064 nm,
- kolineární dvou-pulzní,
- délka pulzu 10 ns,
- zpoždění mezi pulzy 0-20 μ s,
- energie pulzu 80-150 mJ,
- spektrograf „Czerny – Turner“ ,
- ohnisková vzdálenost 500 mm,
- rozsah vlnových délek 170-800 nm,
- rozlišení 0,028 nm,
- analytické okno 30 nm,
- CCD kamera,
- přední osvětlení,
- 2048×14 pixels.



Obr. 12: LIBS spektrometr LEA-S500 (SOLAR TII)

Byla připravena sada vzorků různými způsoby a s využitím různých pomůcek a nástrojů pro měření na přístroji metodou LIBS. Místnost, ve které bylo prováděno měření, byla klimatizovaná na teplotu +21°C.

Ve výsledku z každého jednoho měření na přístroji bylo přijato deset spekter, což umožnilo dostat přesnější hodnoty. Software, který používají na LIBS spektrometru, umožnil ohodnotit jak jednotlivá spektra, tak i průměr deseti spekter. Všechny pokusy byly prováděny při jedné vlnové délce pro každý prvek. Měření prachu z prskavek s obsahem soli Barya probíhalo při vlnové délce 553,546 nm. Prach z prskavek s obsahem soli Stroncia byl měřen při vlnové délce 460,733 nm.

Na obrázku 13 jsou uváděny podmínky nastavení přístroje, při kterých probíhalo měření materiálů.

Programs **Hardware** Spectra Calibration Samples Event log Video Analysis

Region parameters Current device state

Detector

Name	Value
Scan array	79
As active graph	YES
Accumul. type	Aver
Accumul. count	10
Counter limit	1
Make blank flashes	YES
Blank flashes count	5
Backgr. subtr.	YES
Store series, mkm	NO
Update view each scan?	NO

Vacuum

Name	Value
Leak	500
Auto Vacuum	NO
Auto clean	NO
Pump time, msec	3000

Spectrometer

Name	Value
Wavelength, nm	405
Slit width, mkm	25
Turning slit	0
Turn. slit mode	Auto
Filter	
Use WL correction?	YES
Auto WL correction	YES
Telescope, mkm	250
Light	255

Laser

Name	Value
Lamp energy, J	20
Q-SW1 delay, mks	140
Q-SW2 delay, mks	147
Single channel	2-impulse

Obr. 13: Hardwarové podmínky

2.3.2.1. Využití metody násypu

Na přesné váhy jsem položil velkou „Petriho misku“ a kus papíru s vystříhnutým čtvercem o rozměru 5×5 cm. Rozetřené soli jsem rozprášil sítkem

na předem určenou plochu. Z misky jsem sebral celé množství prášku mokřým stěrem připravené textilie a pomocí přístroje LIBS jsem zjišťoval procentní množství prvku v obsahu soli.

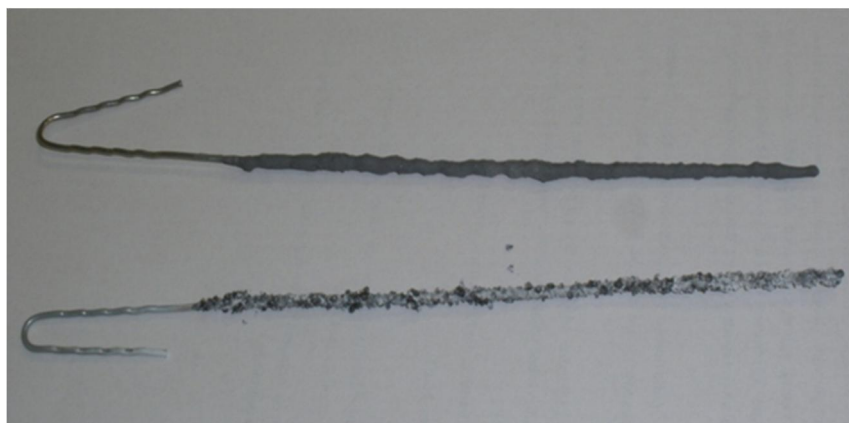
Pro dávkování soli na povrch misky, která byla položena na digitální váze, bylo využito velmi jemné sítko, které bohužel nepomohlo v nanášení tak malého množství soli. A proto uvedená metoda nemohla být použita pro další experimenty kvůli velikosti krystalů dopadající soli a kvůli nemožnosti vytvoření stěru. Velikost krystalů by zároveň mohla způsobit poškození přístroje LIBS při proměření vzorků a znemožnila by akceptovatelnost výsledků. Pro uvedený způsob násypu je potřeba využití jemnějšího sítko a automatického dávkování, protože tento způsob nejde provést manuálně. Proto jsem zvolil jinou metodu vytvoření kalibrační řady, což bylo rozpouštění solí s následným setřením. Uvedená metoda je popsána v další kapitole.

2.3.2.2. Využití metody sušení

Na silikonový povrch jsem nanášel roztoky o různé koncentraci (8 koncentrací pro každou sůl) se zvoleným objemem 5 ml. Roztok poté vytvořil rovnoměrný film po celé ploše silikonového povrchu, který následně jsem nechal uschnout po dobu několika dnů. Po uschnutí celého objemu roztoku následovalo stírání krystalů soli textilií, které zůstaly na silikonovém povrchu. Při vytvoření stěru za použití metody sušení byly vytvořeny vzorky, které splňovaly podmínky měření a bylo rozhodnuto použít uvedenou metodu pro vytvoření kalibrační řady na proměření metodou LIBS.

2.3.3. Zjišťování prachu od zapálení prskavek

Dostáváme se do třetí části diplomové práce, která zahrnuje práci s připravenými prskavkami, jejich zapalování a měření množství prvku Ba a Sr v těchto prskavkách. Následně budu zjišťovat množství prvku Ba a Sr, které padá ihned po zapálení a které zůstává ve vzduchu a může ovlivňovat funkce dýchání a mít vliv na živé organismy. Obrázek č. 14 znázorňuje prskavky před zapálením a po něm.



Obr. 14: *Prskavka před zapálením a po něm*

2.4. Kalibrační řada pro měření ICP OES

Pro vytvoření vlastní kalibrační řady jsem musel rozpustit soli stroncia a barya. Tímto způsobem jsem připravil roztoky o pěti různých koncentracích: 0,5 mg/l, 1,0 mg/l, 2,5 mg/l, 5,0 mg/l a 10,0 mg/l pro každou sůl. Jako rozpouštědlo v obou případech byla použita voda. Měření množství Ba a Sr v těchto roztocích probíhalo na přístroji „Optima 2100DV“. Na obrázku č. 16 je uveden přístroj, na kterém probíhalo proměření metodou ICP OES.



Obr. 15: *Spektrometr Optima 2100DV*

Technické aspekty ICP OES

ICP emisní spektrometr se skládá ze tří hlavních částí. Je to vlastní spektrometr, ICP zdroj a systém pro aplikaci vzorku.

Spektrometr sestává z následujících modulů:

- Optický modul,
- elektronický modul spektrometru,
- pneumatický modul spektrometru.

Systém pro vnášení vzorku:

- Rychle vyměnitelný modul plazmového hořáku,
- zamlžovací komora a zamlžovač,
- peristaltické čerpadlo pro čerpání vzorku a odpadu.[34]

Výboj indukčně vázaného plazmatu:

- Vzniká v proudícím argonu, který vytéká z plazmové hlavice,
- je „zažehnut“ jiskrovým výbojem a udržován příívodem,
- vysokofrekvenční energie s indukční cívkou (příkon 1-2 kW),
- teplota v plazmovém výboji 3 500-10 000 K. [35]

Analytické vlastnosti ICP OES výboje lze charakterizovat v několika bodech.

Jsou to:

- Použitelnost pro více než 70 prvků,
- rychlé simulativní stanovení,
- možnost analýzy kapalných, plynných i pevných vzorků,
- analýza mikrovzorků i běžných průtoků (1-2 ml/min),
- přesnost a vysoká správnost,
- vysoká kapacita měření,
- automatizovatelný provoz. [36]

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Po provedení experimentů můžeme přejít k porovnání výsledků. V této části diplomové práce se budu zabývat zkoumáním výsledků z předchozí části.

Při vyhodnocování výsledků začneme s metodou ICP OES a postupně přejdeme na technologie LIBS a výsledky toxikologických zjištění.

3.1. Zjištění množství Ba a Sr pomocí metody ICP OES

Emisní optická spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem, ICP OES, je spektroskopická analytická metoda založená na faktu, že atomy prvků v plazmovém výboji přijímají energii a přecházejí do energeticky vybuzených, excitovaných stavů, obvykle za současné ionizace.

ICP OES pracuje nejčastěji s kapalnými vzorky, obvykle s vodnými roztoky ve zředěných minerálních kyselinách. Metoda používá 2% HNO_3 , 2% HCl apod., zředěná H_2SO_4 je méně vhodná. Roztoky pro analýzu **musí být bez mechanických nečistot**, zvláště sraženin či zbytků zrn minerálů. Očekávaná spotřeba kapalného vzorku činí asi 2,5 až 5 ml, podle podmínek experimentu.

Používané jednotky

Obsahy prvků stanovovaných ICP OES se vyjadřují v jednotkách ppm (parts per million, 10^{-6}) a ppb (parts per billion 10^{-9}) hmotnostně. Můžeme též vyjádřit obsah $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg prvků/1 kg vzorku}$.

ICP-OES :

Výhody:

- Indukčně vázané (argonové) plazma jako budící zdroj,
- metoda umožňuje multielementární analýzu (všechny kovy, P, S, Si...),
- detekční limity nižší než v plamenové AAS,
- široký dynamický rozsah.

Nevýhody:

- Vyžaduje velmi kvalitní spektrometr s vysokým rozlišením,
- vysoké provozní náklady (velká spotřeba Ar). [34]

Pro měření metodou ICP OES byly rozpuštěny soli použitých prvků, tedy dusičnan strontnatý a chlorečnan barnatý. Následně byla vytvořena vlastní kalibrační řada, podle principu popsaného v Experimentální části 2.4.

Připravené vzorky byly odevzdány na proměření metodou ICP OES, na přístroji s obchodní značkou OPTIMA 2100DV, firmy Perkin Elmer.

Při proměření Ba byly použity tři vlnové délky 455,403 nm, 493,408 nm a 413,065 nm, při kterých se uvedený prvek objevoval. Výsledky z měření byly prověřené a zaznamenané do grafů.

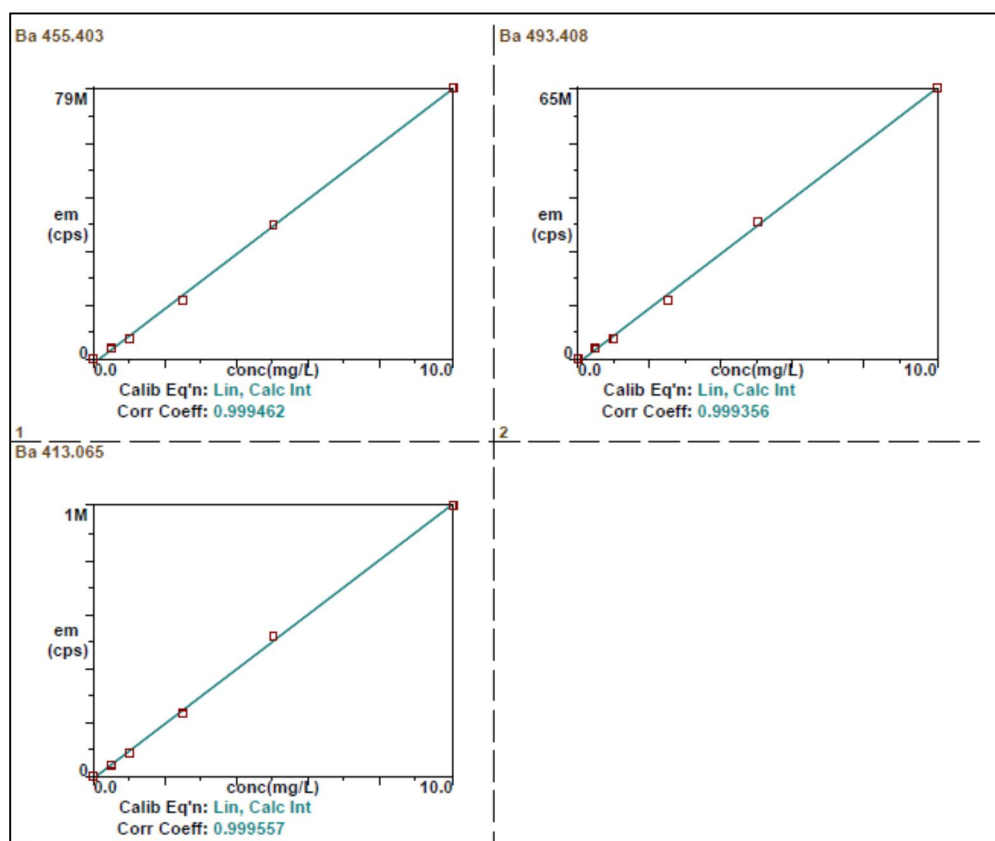
Při měření Sr byly použity dvě vlnové délky 407,771 nm a 460,773 nm, při kterých se uvedený prvek objevoval. Výsledky byly zaznamenané a předané ke zpracování.

Uvedená metoda ICP OES byla použita pro zjištění množství zkoumaného prvku (Ba/Sr), v jednom litru roztoku připravené soli. Na základě závislosti koncentrace Ba/Sr od koncentrace tohoto roztoku soli byly připravené kalibrační přímky Ba/Sr.

Prvním výsledkem bylo zhotovení kalibrační přímky pro vlnové délky, na které se objevoval Ba a Sr. Kalibrační přímka Ba je znázorněna na obrázku č. 16 a kalibrační přímka Sr je na obrázku č. 17. Na svislé ose uvedených grafů je označená koncentrace Ba/Sr, na vodorovné ose je označená koncentrace použité soli.

Pomocí uvedených kalibračních přímek lze posuzovat správnost přípravy a provedení experimentu. Na kalibračních přímkách se musí projevovat lineární závislost, což prokazují uvedené grafy na obrázcích č. 16 a 17.

3.1.1 Proměření Barya metodou ICP OES



Obr. 16: Kalibrační přímky Ba

Z obrázku je vidět, že na vlnové délce 455,403 nm je dosaženo lepší přímkové závislosti a také je lepší a stejnoměrný nárůst. Korelační koeficient z měření se nejvíc blíží k 1.

Z uvedeného grafu jsem se rozhodl použít vlnovou délku 455,403 nm, při které probíhalo měření množství Ba v připravených roztocích. Při uvedené vlnové délce je prokázán rovnoměrný nárůst koncentrací a nejvyšší hodnota korelačního koeficientu.

Dále byly proměřeny všechny roztoky na obsah Ba v závislosti na koncentracích. Výsledky z měření byly zapsány do Tabulky č. 5.

Tab. 5: Výsledky měření ICP OES pro Ba

Koncentrace roztoků[mg/l]	Koncentrace Ba [mg/l]
0,5 mg/l Ba (ClO ₃) ₂ · H ₂ O	0,197
1,0 mg/l Ba (ClO ₃) ₂ · H ₂ O	0,358
2,5 mg/l Ba (ClO ₃) ₂ · H ₂ O	1,031
5,0 mg/l Ba (ClO ₃) ₂ · H ₂ O	2,344
10,0 mg/l Ba (ClO ₃) ₂ · H ₂ O	4,642

Podle vytvořené Tabulky č. 5 je zřejmé, že největší hodnoty koncentrace prvku Ba byla dosažená při objemové koncentraci roztoku soli 10,0 mg/l.

Pro ověření hodnot z Grafu č. 1 jsem spočítal molární číslo Ba v jeho soli pomocí následující rovnice:

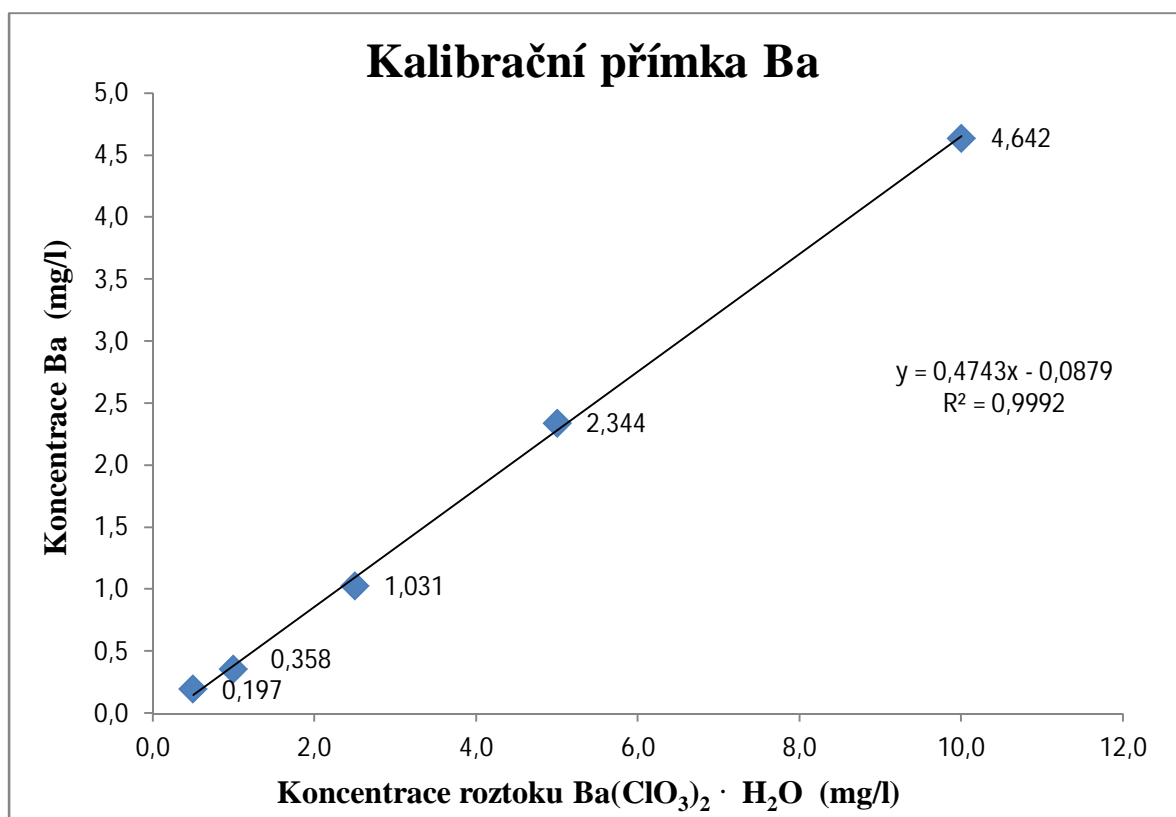
$$N = \frac{M(Ba)}{M((Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O))} \quad (5)$$

$M(Ba) = 137 \text{ g/mol}$ - je molární hmotnost Barya,

$M((Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O)) = (137 + (35,5 + 48) \cdot 2 + 18) = 321 \text{ g/mol}$ - molární hmotnost soli,

$$N = \frac{M(Ba)}{M((Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O))} = \frac{137}{321} = 0,42 \text{ mol}$$

Hodnotu před x (z rovnice $y = 0,474x - 0,0879$), která je uvedena v Grafu č. 1, porovnáme s hodnotou N . Přítomnost vody v rovnici může způsobit změnu hodnoty N . V případě přípravy roztoku mícháním soli s vodou, vodu obsaženou v soli už nemusíme započítávat do rovnice (5). Při odečtení molární hmotnosti vody, která se rovná 18 g/mol, dostáváme jinou hodnotu N , která se rovná 0,45 mol. Uvedená hodnota N a x je skoro stejná, což znamená, že kalibrační řada koncentrace soli je správně sestavená a způsobuje lineární závislost v Grafu č. 1.

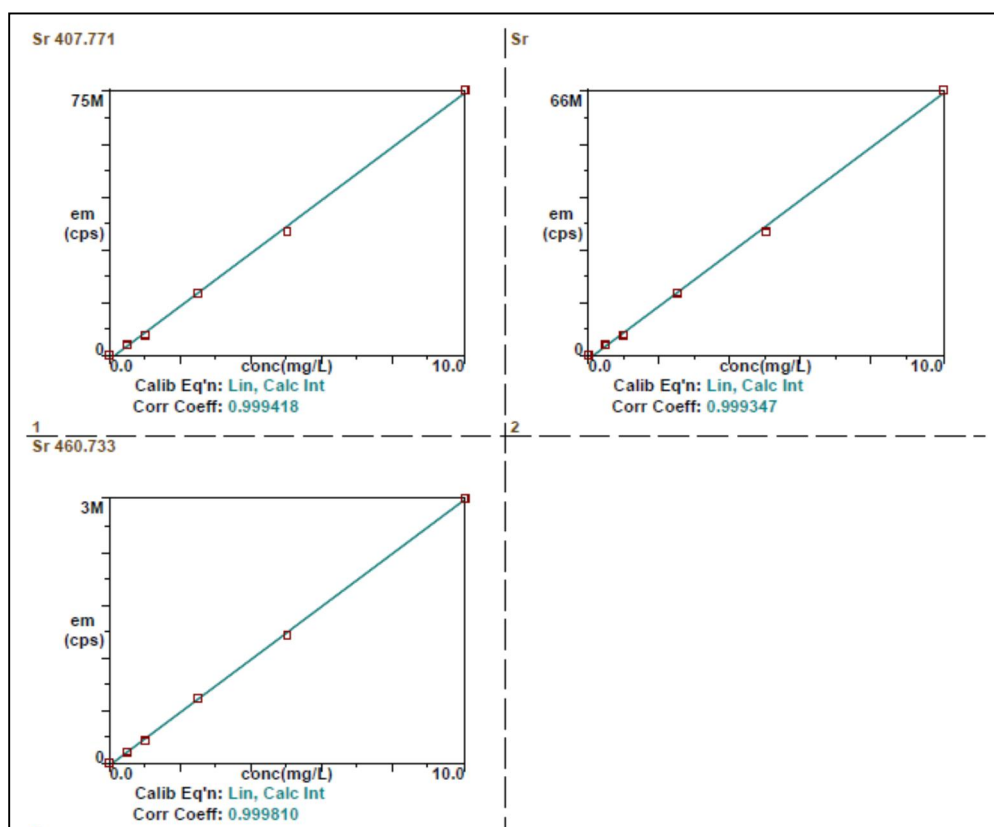


Graf č. 1: Závislost koncentrace Ba na koncentraci roztoku

Pro ověření výsledných hodnot z Tabulky č. 5 byl vytvořen graf závislosti koncentrace prvku od připravené koncentrace roztoku. Výsledek je znázorněn v Grafu č. 1.

V Grafu č. 1 je vidět lineární závislost mezi hodnotami a koeficient determinace, je roven 0,9992. Na základě uvedeného grafu lze posuzovat správnost měření a výsledky považovat za akceptovatelné.

3.1.2 Proměření Stronciu metodou ICP OES



Obr. 17: Kalibrační přímka Sr

Obrázek č. 17 jsem získal při měření Sr metodou ICP OES. Program si provedl kalibrace roztoků a prokázal nám dvě vlnové délky, při kterých se uvedený prvek projevoval.

Z obrázku je vidět, že na vlnové délce 460,733 nm jsou dosaženy lepší přímkové závislosti a také lepší stejnoměrný nárůst. Také měření při uvedené vlnové délce prokazuje lepší korelační koeficient, který se nejvíc blíží k 1.

Z uvedeného grafu jsem se rozhodl použít vlnovou délku 460,733 nm pro měření Ba v připravených roztocích.

Dále byly proměřeny všechny připravené roztoky soli na obsah Sr v závislosti na koncentracích. Výsledky z měření byly zapsány do Tabulky č. 6. Pro ověření výsledných hodnot byl vytvořen graf závislosti koncentrace prvku od připravené koncentrace roztoku. Výsledek je znázorněn v Grafu č. 2.

Tab. 6: Výsledky měření ICP OES pro Sr

Koncentrace roztoků[mg/l]	Koncentrace Sr[mg/l]
0,5 mg/l Sr(NO ₃) ₂	0,190
1,0 mg/l Sr(NO ₃) ₂	0,394
2,5 mg/l Sr(NO ₃) ₂	0,992
5,0 mg/l Sr(NO ₃) ₂	1,985
10,0 mg/l Sr(NO ₃) ₂	3,842

Podle vytvořené Tabulky č. 6 je zřejmé, že největší hodnoty koncentrace prvku Sr byla dosažena při koncentraci roztoku 10,0 mg/l.

Pro ověření hodnot grafu jsem spočítal molární číslo Sr v jeho soli pomocí následující rovnice:

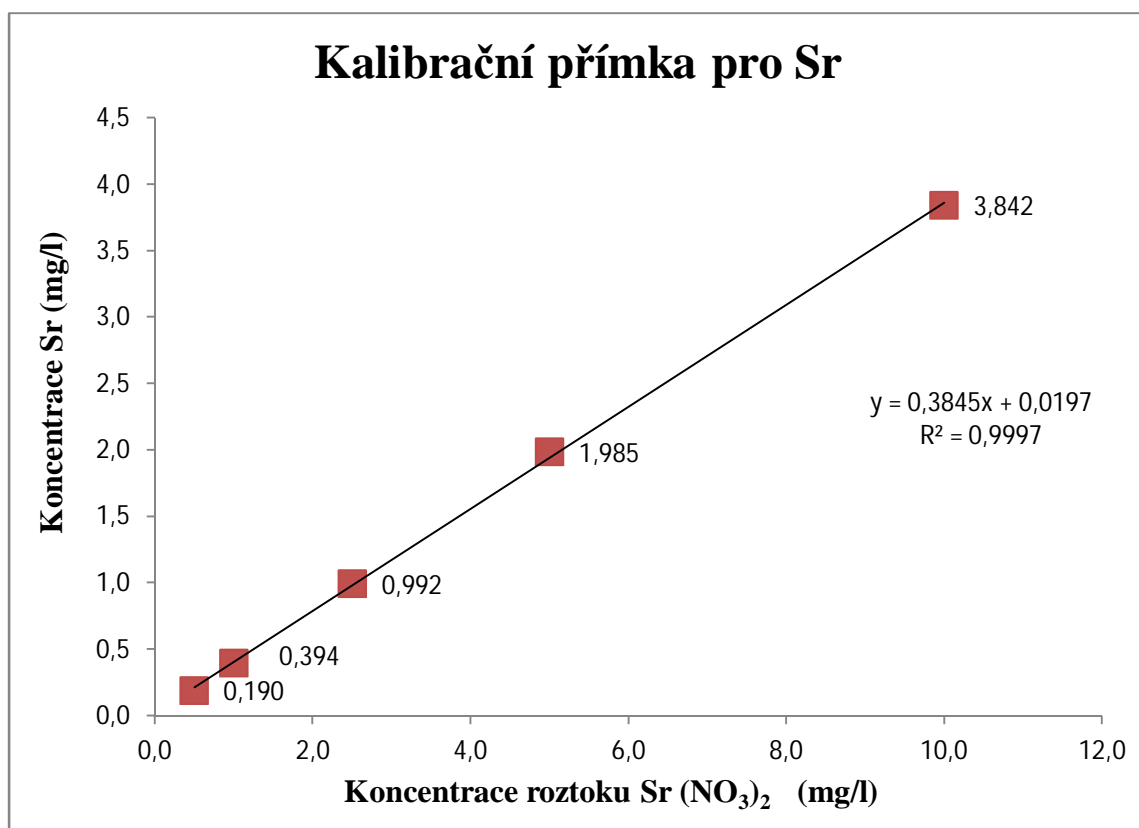
$$N = \frac{M(Sr)}{M((Sr(NO_3)_2))} \quad (6)$$

$M(Sr) = 88 \text{ g/mol}$ – je molární hmotnost Stroncía

$M(Sr(NO_3)_2) = (137 + (14 + 48) \cdot 2) = 212 \text{ g/mol}$ – je molární hmotnost solí

$$N = \frac{M(Sr)}{M((Sr(NO_3)_2))} = \frac{88}{212} = 0,41 \text{ mol}$$

Hodnotu před x (z rovnice $y = 0,3845x + 0,0197$), která je uvedena v Grafu č.2, porovnáme s hodnotou N . Jsou skoro stejné, což znamená, že kalibrační řada Ba je správně sestavená a způsobuje lineární závislost v Grafu č. 2.



Graf č. 2: Závislost koncentrace Sr na koncentraci roztoku

Vytvořený Graf č. 2 prokazuje lineární závislost, což nám potvrzuje správné provedení experimentu. Rovnoměrný nárůst od nejmenších do největších koncentračních hodnot a výsledky lze posuzovat za akceptovatelné.

3.2. Kalibrační řada pro vyhodnocení mokrého stěru metodou LIBS(Ba/Sr)

V prvním provedeném experimentu jsem nanášel jemně rozdrčenou sůl v různém množství na předem určenou plochu a pak jsem mokrým stěrem nanášel sůl na textilie. Množství solí jsem zjišťoval pomocí přesných vah. Jelikož jsem nebyl schopný nanést dostatečně malé množství, tento experiment nebyl započítán jako úspěšný. Kvůli tomu jsem z tohoto pokusu nezískal žádné výsledky a uvedená metoda byla mnou zamítnuta.

Další variantou vytvoření kalibrační řady byla metoda sušení. Na základě uvedené metody jsem zjišťoval množství Ba a Sr v roztocích pomocí vysušení solí, která byla nanesena na silikonový povrch. Pro uvedenou metodu byly naneseny

na hydrofobní povrch roztoky o různé koncentraci. Po nanesení jsem nechal vzorky uschnout a následně probíhalo stírání krystalů soli, které zůstaly na povrchu, za použití textilie a metody mokrého stěru. Po vytvoření uvedených vzorků probíhalo proměření metodou LIBS. Výsledky z měření jsou uvedené v Tabulkách č. 7 a 8.

Také byly připraveny grafy, ukazující závislost výšky píku Ba a Sr od koncentrace roztoku soli.

Tabulky č. 7 a 8 obsahují část, ve které jsem převedl objemovou koncentraci z [mg/l] na plošnou koncentraci v [mg/m²]. Tento přepočít jsem provedl pro zjištění koncentrace roztoku na zkoušeném vzorku o rozměru 5×6 cm. Pro přepočít plošné koncentrace byla využita rovnice (7):

$$A = \frac{B}{C} \times X \quad (7)$$

- *A – vypočítaná plošná koncentrace [mg/m²],*
- *X – objemová koncentrace roztoku [mg/l],*
- *B – objem roztoku (5 ml = 5 × 10⁻³ l),*
- *C – plocha zkoumaného vzorku (5 cm × 6 cm = 30 cm² = 3 × 10⁻³ m²).*

Byla připravena rovnice (8), která znázorňuje použité jednotky z rovnice (7):

$$\frac{mg}{m^2} = \frac{l}{m^2} \times \frac{mg}{l} \quad (8)$$

Můžeme zkrátit litry a dostaneme:

$$\frac{mg}{m^2} = \frac{mg}{m^2}$$

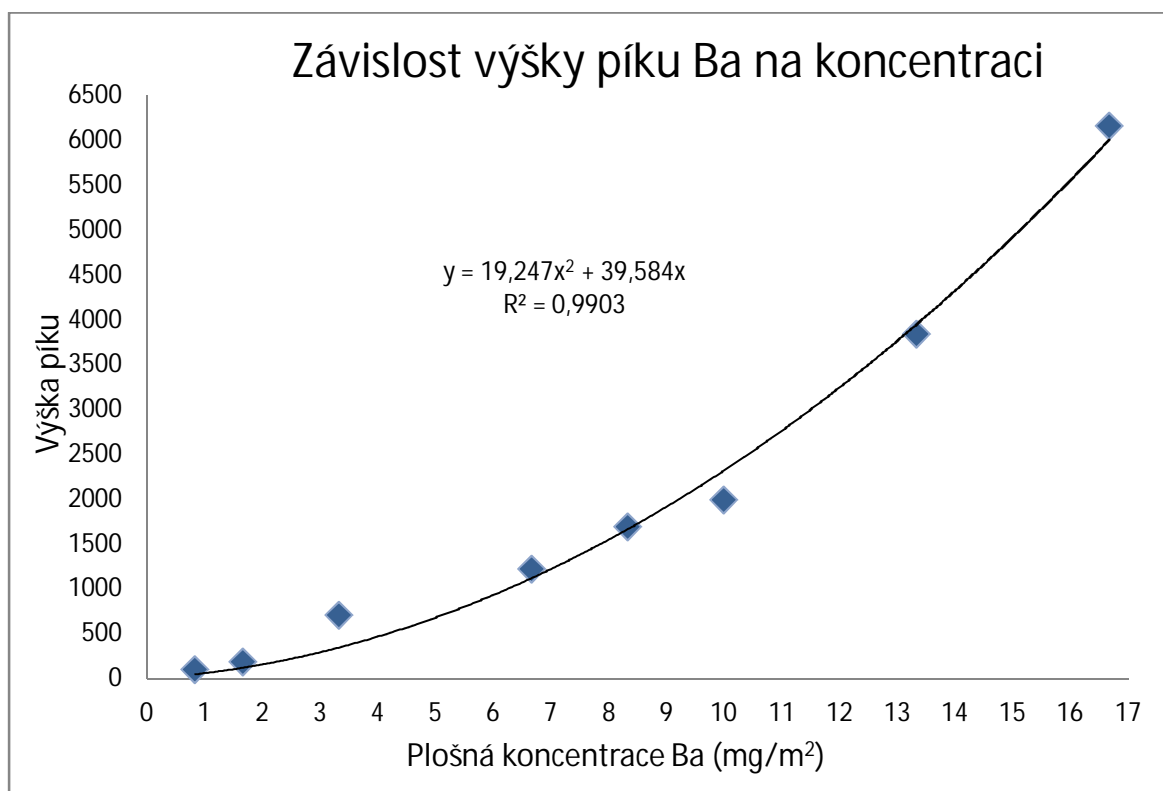
Pomocí uvedeného vzorce jsem přepočítal objemovou koncentraci z [mg/l] na plošnou koncentraci v [mg/m²]. Převedené koncentrace můžete najít v Tabulkách č. 7 a 8.

Tab. 7: Kalibrační řada Ba

Koncentrace roztoku soli $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [mg/l]	Průměrná výška píku *	Koncentrace Ba [mg/m ²]
0,5	97,11	0,83
1	183,63	1,67
2	706,07	3,33
4	1221,90	6,67
5	1688,90	8,33
6	1991,90	10,00
8	3839,80	13,33
10	6158,20	16,67

* měření výšky píku Ba bylo provedeno při vlnové délce 553,546 nm.

Z přepočtené tabulky byl vytvořen Graf č. 3, který prokazuje závislosti výšky píku na plošné koncentraci.



Graf č. 3: Závislost výšky píku na plošné koncentrace Ba

Uvedený graf prokazuje závislost mezi veličinami a koeficient determinace se blíží k 1. V Grafu č. 3 jsou vidět odchylky od ideálních hodnot.

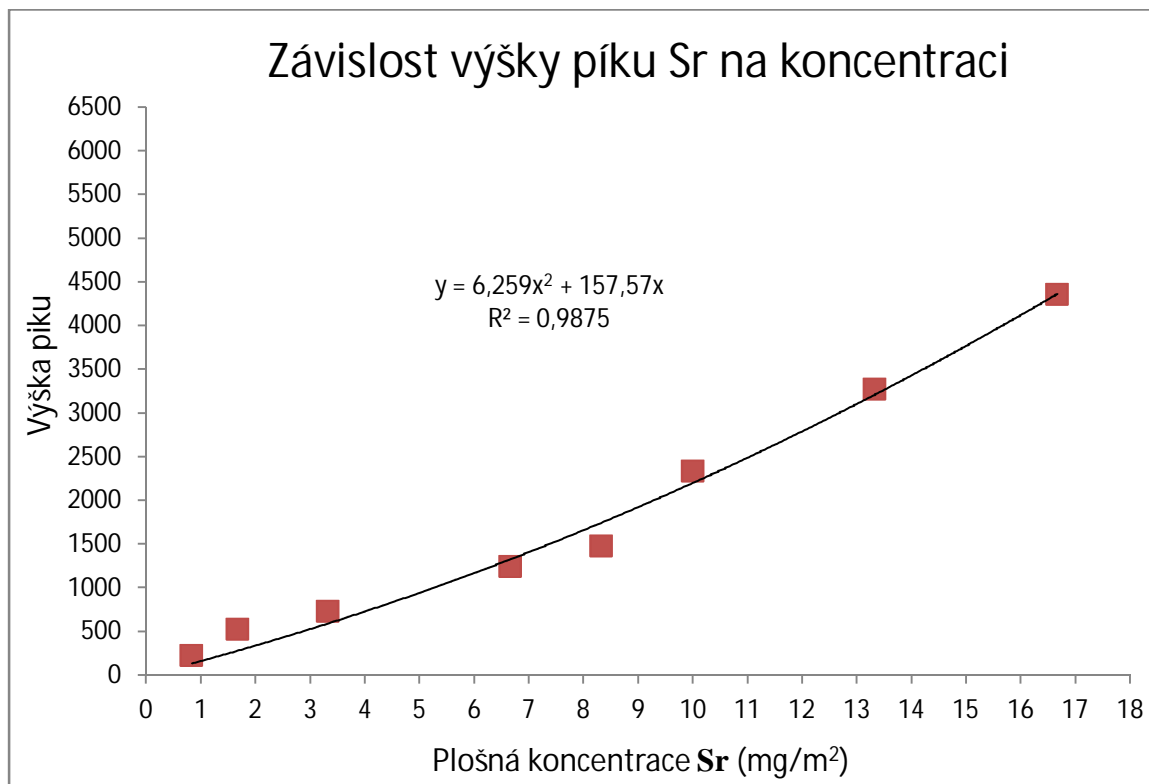
Dalším postupem bylo proměření stroncia a zpracování výsledků do tabulky. Výsledky z měření prvku jsou uvedené v Tabulce č. 8.

Tab. 8: Kalibrační řada Sr

Koncentrace roztoku soli Sr(NO ₃) ₂ [mg/l]	Průměrná výška píku *	Koncentrace Sr [mg/m ²]
0,5	223,00	0,83
1	520,50	1,67
2	726,50	3,33
4	1244,63	6,67
5	1477,00	8,33
6	2332,40	10,00
8	3271,93	13,33
10	4354,13	16,67

* měření výšky píku Sr bylo provedeno při vlnové délce 460,733nm.

Z přepočtu koncentrace byl vytvořen Graf č. 4 závislosti výšky píku na plošné koncentraci v mg/m².



Graf č. 4: Závislost výšky píku na plošné koncentraci Sr

Vytvořený Graf č. 4 prokazuje závislost změřených hodnot. Koeficient determinace se blíží k 1, a proto můžeme považovat vytvoření a proměření kalibrační řady za zdařilý experiment. Výsledky jsou akceptovatelné.

3.3. Proměření vzorku metodou LIBS po zapálení prskavek

Dostáváme se do hlavní části experimentu: zapálení prskavek s uvedeným složením a vytvoření stěru. Na obrázku č. 19 je znázorněna místnost před zapálením prskavky. Před začátkem experimentu byla místnost vyvětraná a uklizená, aby nedošlo k působení cizích látek na provedení experimentů.



Obr. 18: *Místnost před zapálením prskavek*

Z obrázku č. 18 je vidět místnost před začátkem experimentu – neobsahuje cizí plyny, vzduch je čistý a místnost je připravená na provedení experimentu.

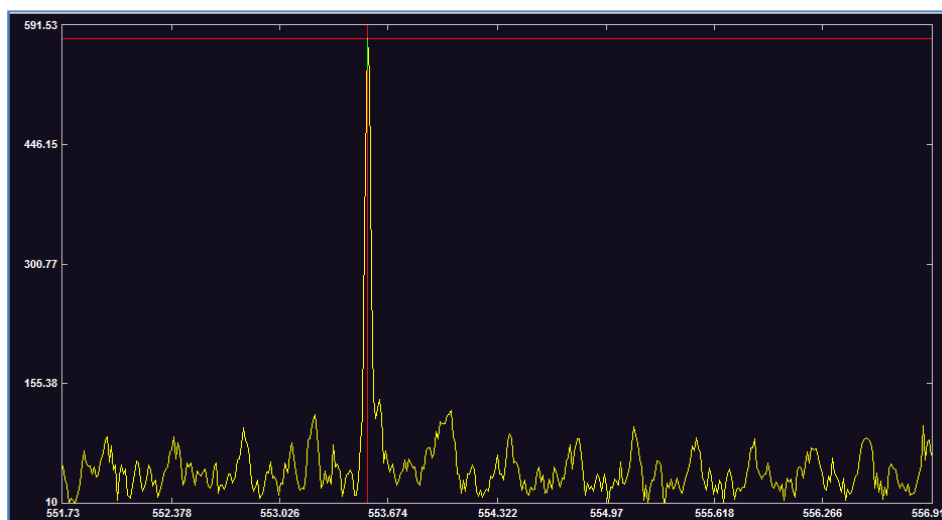


Obr. 19: *Místnost po zapálení prskavky*

Na obrázku č. 19 je znázorněná místnost po zapálení prskavky. Je vidět, že byl vytvořený dým, který koluje směrem nahoru. V experimentech budu následně zkoumat koncentrace vytvořeného okolí.

Hned po zapálení prskavek jsem provedl stěry prachových částic, které byly proměřeny metodou LIBS na přístroji SOLAR TII.

Výsledkem z každého měření metodou LIBS byla spektra, ve kterých jsem spočítal výšku píku a pozadí. Tím byla zjištěna výška samotného píku, což může odpovídat kvalitativnímu měření. Na obrázku č. 20 je znázorněn příklad píku barya na přístroji SOLAR TII. Stejným způsobem probíhalo proměření stroncia.



Obr. 20: *Příklad píku Ba na přístroji SOLAR TII*

3.3.1 Zjišťování množství prachu Ba zapálením prskavky

V Tabulce č. 9 můžete vidět, že největší koncentrace je v bodu přímo pod prskavkou a nejmenší koncentrace se projevuje ve vzdálenosti 30 cm. Koncentrace prachu se mění v závislosti na čase a vzdálenosti, jak ukazuje Graf č. 5.

Výsledky proměření vzorku s obsahem barya jsou zpracované v Tabulce č. 9. Rozhodující hodnotou byla změřená výška píku z metody LIBS. Uvedené výsledky z měření jsou zaznamenány v Tabulce č. 9a. Další část Tabulky (Tab. č. 9b) obsahuje přepočet na plošnou koncentraci v mg/m^2 za použití získané rovnice z Grafu č. 3.

Tab. 9: Zapálení prskavky Ba v průběhu času:

a) výška píku; b) plošné koncentrace prvku

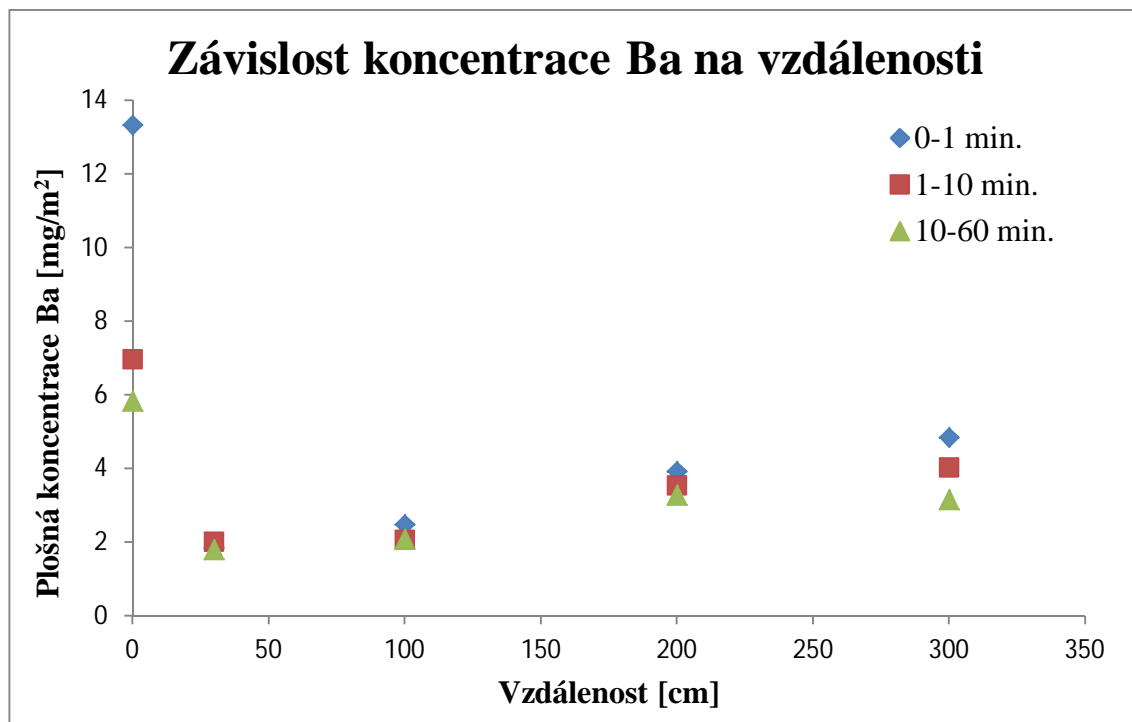
Vzdálenost bodu měření od prskavky [cm]	Změřená výška píku* Ba pro časový interval			
	0 – 1min	1 – 10min	10 – 60min	0 – 60min
0	3836,87	1303,50	1093,22	6233,59
30	237,00	289,15	221,50	747,65
100	434,81	308,16	314,70	1057,67
200	797,16	738,31	685,18	2220,66
300	939,87	814,60	652,00	2406,47

* měření výšky píku Ba bylo provedeno při vlnové délce 553,546nm.

Tabulka č. 9b obsahuje přepočet zjištěné výšky píku na plošnou koncentraci v mg/m^2 . Hodnoty přepočtu jsou uvedené níže.

Vzdálenost boduměření od prskavky[cm]	Plošná koncentrace Ba [mg/m^2] pro časový interval			
	0 – 1min	1 – 10min	10 – 60min	0 – 60min
0	13,33	6,96	5,84	26,12
30	1,84	2,00	1,79	5,63
100	2,47	2,06	2,08	6,62
200	3,92	3,54	3,27	10,73
300	4,84	4,03	3,16	12,04

Pro znázornění výsledku byl vytvořen graf závislosti plošné koncentrace v mg/m^2 od vzdáleností uložení vzorku.



Graf č. 5: Závislost plošné koncentrace Ba na vzdálenosti od zapálené prskavky

Graf č. 5 ukazuje, že Ba je těžký prvek, který hned po zapálení začíná padat (nekoluje v místnosti). Minimální koncentrace při provedení experimentu s Ba byla docílena ve vzdálenosti 30 cm. S postupem času ve vzdálenosti 300 cm se projevilo zvětšení koncentrace uvedeného prvku. Je zřejmé, že s postupem času částice Ba postupně dopadají na povrch a zvyšují koncentraci hlavně ve větších vzdálenostech od bodu hoření. Uvedené tvrzení potvrzuje Graf č. 5, na kterém je vidět snížení koncentrace ve vzdálenosti 30 cm a následný nárůst plošné koncentrace ve vzdálenosti 100-300 cm. Vzhledem k výsledku měření bych rád připomněl molekulovou hmotnost Ba, která se rovná 137g/mol .

3.3.2. Zjišťování množství prachu Sr zapálením prskavky

Stejným způsobem probíhalo zpracování a vyhodnocení experimentu se stronciem. Výsledky měření jsou uvedeny v Tabulce č. 10, kde jsou zpracované výsledky se změřenou výškou píku z metody LIBS (Tab. č. 10a), které jsou přepočítány

na plošnou koncentraci v mg/m^2 za použití získané rovnice z Grafu č. 4. Výsledky jsou znázorněny v Tab. č. 10b.

Tab. 10: Zapálení prskavky Sr v průběhu času:

a) výška píku b) plošné koncentrace prvku

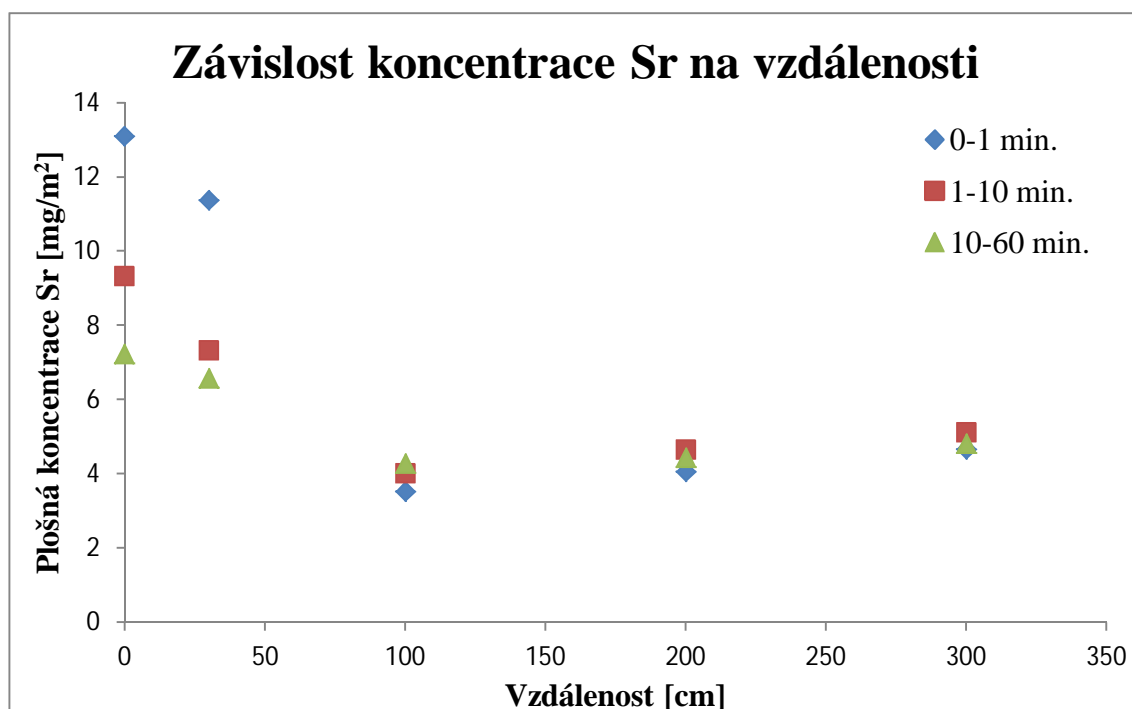
Vzdálenost bodu měření od prskavky [cm]	Změřená výška píku* Sr pro časový interval			
	0 – 1min	1 – 10min	10 – 60min	0 – 60min
0	3205,75	1984,70	1323,00	6513,45
30	2722,00	1337,08	1231,22	5290,30
100	756,16	830,45	873,00	2459,62
200	840,88	930,00	896,50	2667,39
300	933,50	1003,44	957,16	2894,10

* měření výšky píku Sr bylo provedeno při vlnové délce 460,733nm.

Dále následuje přepočet výsledku z měření metodou LIBS na plošnou koncentraci v mg/m^2 . Výsledky jsou uvedeny v tabulce (viz Tabulka č. 10b).

Vzdálenost boduměření od prskavky [cm]	Plošná koncentrace Sr [mg/m^2] pro časový interval			
	0 – 1min	1 – 10min	10 – 60min	0 – 60min
0	13,09	9,32	7,23	29,65
30	11,38	7,33	6,58	25,29
100	3,52	4,00	4,28	11,80
200	4,07	4,69	4,43	13,14
300	4,66	5,12	4,82	14,60

Pro znázornění výsledku byl vytvořen graf závislostí plošné koncentrace v mg/m^2 od vzdáleností zapálení vzorku (viz Graf č. 6).

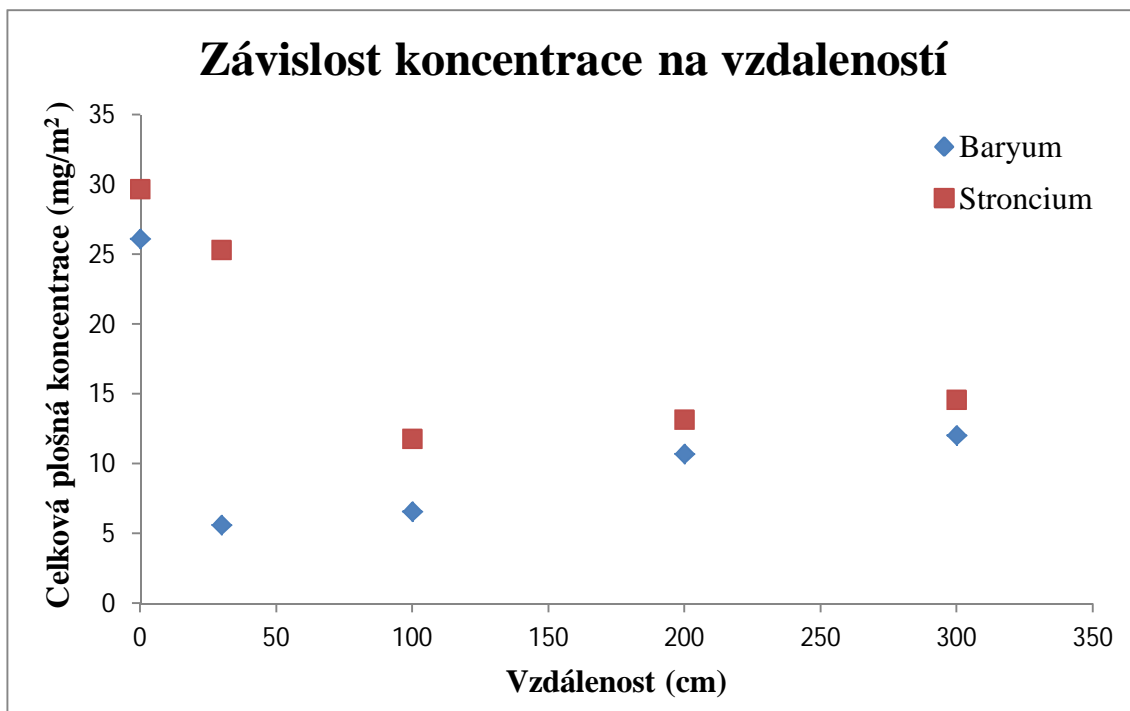


Graf č. 6: *Závislost plošné koncentrace Sr na vzdálenosti zapálené prskavky*

Graf č. 6 ukazuje mírné klesání koncentrace stroncia. Předpokládám, že stroncium ihned po zapálení začíná stoupat. S postupem času prvek zůstává ve vrchních hladinách a jen mírně klesá dolů. Také musím zdůraznit vysoké koncentrace, které se vyskytly v místnosti při porovnání s předchozím experimentem. Z Grafu č. 6 je vidět, že koncentrace Sr s časem příliš neklesá a zůstává přibližně stejná ve vzdálenosti 100-300 cm. Stroncium je lehčí prvek než baryum, jeho molekulová hmotnost je 87g/mol.

3.4. Toxicita prvků

Po dosažení výsledku z měření barya a stroncia jsem chtěl provést porovnání obou prvků mezi sebou. Výsledky jsou uvedené v Grafu č. 7, který prokazuje chování obou prvků za stejných podmínek provedení experimentu (vzdálenost od bodu měření, velikost vzorků, použité metody a technologie). Na svislé ose v Grafu č. 7 je označená celková plošná koncentrace prvku, která byla dosažená v experimentech v časovém rozmezí 0-60 min. Na vodorovné ose je označená vzdálenost od bodu hoření prskavky.



Graf č. 7: Závislost koncentrace Ba a Sr na vzdálenosti

Jedná se o výsledný graf z obou experimentů, který nám prokazuje odlišné chování barya a stroncia. Z grafu je vidět, že baryum prokazuje minimální koncentrace ve vzdálenosti 30 cm, stroncium ve vzdálenosti 100 cm od epicentra. Z grafu je dále patrné, že baryum je těžším prvkem než stroncium. Toto tvrzení potvrzuje i odlišná molekulová hmotnost barya a stroncia.

Jako příklad můžeme porovnat minimální koncentrace, která v experimentech se Sr byla dosazena v hodnotě $11,8 \text{ mg/m}^2$ a projevovala se ve vzdálenosti 100 cm. Uvedená koncentrace je dvakrát větší než zafixovaná minimální koncentrace Ba.

Z Grafu č. 7 jsou zřejmé maximální dosazené koncentrace proměřených prvků. Největší koncentrace prvků byla dosazena hned pod prskavkou (v epicentru). Stroncium mělo maximální koncentraci v hodnotě $29,65 \text{ mg/m}^2$. Hodnota barya byla o něco menší, a to v hodnotě $26,12 \text{ mg/m}^2$. Experiment probíhal v místnosti o ploše $21,7 \text{ m}^2$ a výšce 3,5 m.

3.4.1. Stanovení toxicity experimentálních prskavek

Musím připomenout toxické účinky zkoumaných prvků a jejich koncentrací.

- Pro dusičnan**strontnatý** je hodnota $LD_{50} = 1,892 \text{ mg}(\text{Sr}^{2+})/\text{kg}$ (krysa). [28]
- Pro chlorečnan**barnatý** je hodnota $LD_{50} = 20,1 \text{ mg}(\text{Ba}^{2+})/\text{kg}$ (krysa). [28]

Jen při porovnání hodnot LD_{50} je vidět, že toxická dávka stroncia je desetkrát větší než u barya. Nesmíme zapomenout, že stroncium patří k vysoce jedovatým látkám.

Po zjištění koncentrace, které dopadají na povrch, jsem zkusil uvedené výpočty použít v praxi. Jako praktické využití uvedených experimentů jsem spočítal kritický počet prskavek na jednom dortu, které by mohly přinést škodlivý účinek pro lidské zdraví.

Každý z nás zkoušel při narozeninové oslavě dát do dortu prskavku, která přidávala oslavě větší efekt a lesk. Proto jsem zkusil vypočítat kritickou koncentraci na povrchu dortu, při které by došlo k zásahu na zdraví z hlediska toxikologie. Při výpočtech jsem použil průměrnou váhu člověka, která činí 75 kg a průměrnou velikost dortu, která je $D = 30 \text{ cm}$.

V rovnici (9) je uvedený vzorek výpočtu kritické dávky směsi prskavky pro člověka v mg.

$$A = \frac{LD\ 50 * M(\text{člověka})}{Obsah} \quad (9)$$

- A – kritická dávka směsi prskavky pro člověka [mg],
- $LD\ 50$ – kritická dávka prvku [mg/kg],
- $M(\text{člověka})$ – průměrná hmotnost člověka = 75 kg,
- $Obsah$ – obsah soli ve směsi prskavky ($\text{Sr} = 86\% = 0,86$; $\text{Ba} = 37\% = 0,37$).

$$A_{\text{Sr}} = 165 \text{ mg}$$

$$A_{\text{Ba}} = 4074 \text{ mg}$$

Dále jsem zkusil vypočítat kritický počet prskavek, které by musely být umístěny v jednom dortu, aby došlo k poškození zdraví. Uvedený výpočet je uveden v rovnici (10) za předpokladu použití průměrného dortu o rozměru $D = 30 \text{ cm}$ ($0,07 \text{ m}^2$).

$$N = \frac{A}{C * S} \quad (10)$$

- N – počet prskavek,
- A – kritická dávka směsi prskavky pro člověka [mg],
- C – koncentrace prvku v nulové vzdálenosti [mg/m^2]
- S – plocha dortu ($S = 0,07 \text{ m}^2$)

$$N_{\text{Sr}} = 78,38 \approx 78 \text{ ks}$$

$$N_{\text{Ba}} = 2196,8 \approx 2197 \text{ Ks}$$

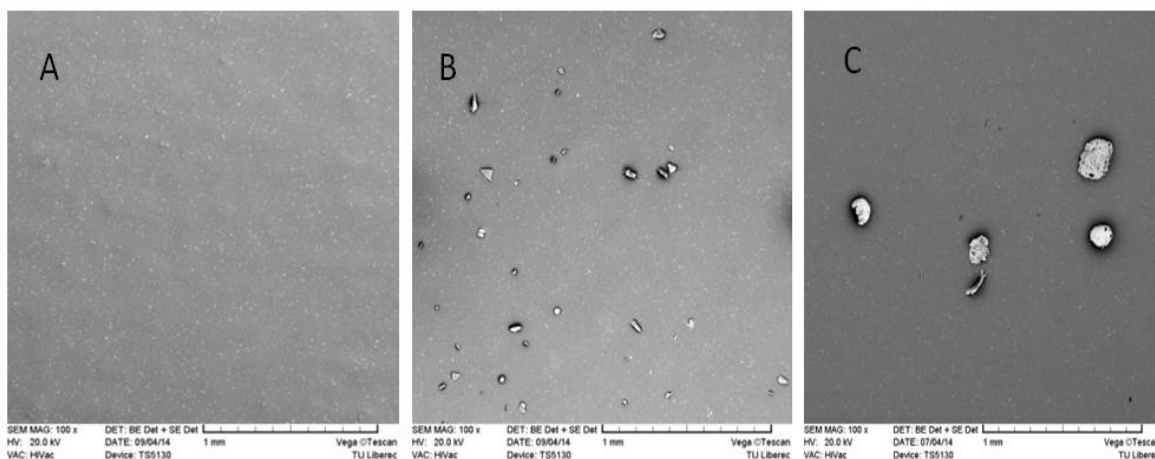
Na základě výše uvedených rovnic (9) a (10) jsem vypočítal kritický počet prskavek: pro první typ prskavky s obsahem stroncia je tento počet 78, pro druhý typ prskavky s obsahem barya je vypočítaná hodnota 2197. Zde je zřetelný obrovský rozdíl mezi množstvím prskavek s Ba a Sr. Musím připomenout kritickou koncentraci Ba a Sr, která se několik násobně navzájem liší, což se projevuje ve výsledném počtu prskavek.

Po porovnání uvedených výsledků je vidět, že prskavka s obsahem soli dusičnanu strontnatého má několikrát větší vliv na zdraví člověka.

3.5. SEM analýza částic prachu

Pro analýzu dopadných částic (předpoklad rozměru, velikost) po zapálení prskavky byla provedená analýza vzorků, které byly uloženy v místnosti při provedení experimentu. Pomocí těchto vzorků jsem mohl analyzovat velikost částic, které dopadly na povrch.

Na obrázku č. 21 je zobrazen povrch čisté lepicí pásky (a) a pásky s prachem po zapálení prskavky s Ba (b) a Sr (c) pod 100× zvětšením. Pomocí tohoto obrázku jsem schopen určit přibližný odhad velikosti částic padajícího prachu z prskavek různého typu. Pro detailnější analýzy jsem udělal další snímky pod větším zvětšením, které jsou znázorněny na obrázku č. 22.

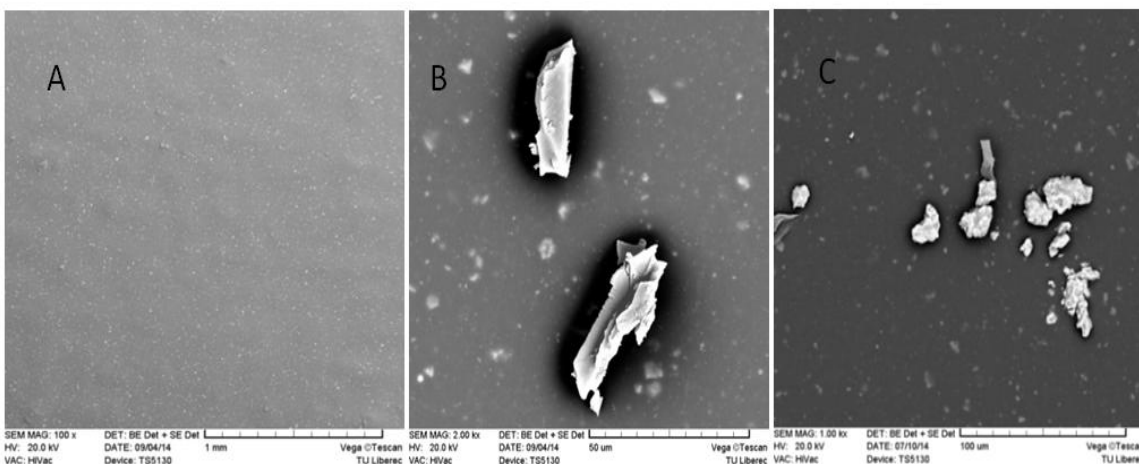


Obr. 21: a) Čistá lepicí páska; b) Páska s Ba, c) Páska s Sr

Podle uvedeného obrázku č.7, který byl popsán v kapitole 2.2.1.1. bylo patrné, že prskavka s obsahem Sr hořela bez intenzivní exploze a můžeme se tudíž domnívat, že všechny částice neodlétly na delší vzdálenosti, ale okamžitě padaly na zem. Proto částice z prskavky s obsahem Sr mají větší velikost.

Při porovnání s obrázkem č. 8, který byl popsán v kapitole 2.2.1.2., bylo vidět, že při hoření prskavky s obsahem Ba docházelo k větší explozi a částice odlétávaly dále od epicentra hoření, přesto mají menší velikost a je jich na povrchu zkoumaného vzorku větší množství. Toto tvrzení potvrzuje obrázek č. 21b.

Pro detailnější analýzu dopadených částic bylo zvoleno použití většího zvětšení. Na obrázku č. 22 jsou znázorněny dopadané částice pod zvětšením 100× a 200×.



Obr. 22: a) Čistá lepicí páska; b) Páska s Ba; c) Páska s Sr

Pomocí uvedených obrázků jsem schopen určit, že velikost částic padajícího prachu z prskavek s obsahem Ba má maximální délku 0,3 mm a velikost částic padajícího prachu z prskavek s obsahem Sr má maximální délku 0,2 mm. Uvedené rozměry byly odhadnuté na základě použitého měřítka, které nám udává elektronový mikroskop.

Z obrázku č. 22c je vidět, že částice po hoření prskavky se Sr se po dopadu na plochu začínají drolit na menší částice. Tímto procesem může vzniknout jemnější prach, který se může dostat do plic člověka. Také uvedené obrázky dokazují, že celková částice z Ba-prskavky je několikrát větší, než částice ze Sr-prskavek.

4. ZÁVĚR

Diplomová práce je zaměřená na zkoumání barya a stroncia a jejich obsah v solích metodou LIBS a ICP OES. Hlavním úkolem bylo zjistit, je-li možné používat metodu LIBS pro zjištění množství uvolněných prvků z prskavek obsahujících vybrané soli s využitím textilie jako vhodného materiálu pro tvorbu stěrů pracovních částic.

V rámci přípravy na hlavní experimenty bylo nutné provést několik zkoušek, které měly za úkol otestovat kalibrační řadu metodou LIBS a ICP OES. Cílem bylo zjistit, jestli vzorky s vyšší koncentrací soli obsahují větší množství prvku. Dále byly provedeny zkoušky na přípravu dvou typů prskavek, každý z nich obsahoval jeden typ soli barya nebo stroncia. Materiál pro stěr a metoda stěru byly vybrány na základě provedených experimentů z jiných prací.

Byly provedeny experimenty pomocí standardní analýzy, kterou je ICP OES. Princip je založen na zjištění obsahu prvků rozpuštěného v nějakém tekutém prostředí, na rozdíl od metody LIBS, kdy můžeme analyzovat pevný vzorek, který nadále zůstává stále funkční a ztráty hmotnosti materiálu jsou minimální.

Pro metodu ICP OES bylo nutné připravit vlastní kalibrační řadu pro každou sůl obou prvků tak, aby roztoky splňovaly podmínky měření. Pro její vytvoření bylo nutné provést rozpouštění různého množství soli ve vyhovujícím rozpouštědle, v našem případě ve vodě. Tento postup je popsán v kapitole 2.4.

Také byla vyvinuta vlastní metoda vytvoření kalibrační řady pro metodu LIBS. Uvedená kalibrační řada byla vytvořena pomocí metody mokrého stěru z roztoku solí o známé koncentraci. Veškeré vzorky byly proměřeny metodou LIBS, jejímž výsledkem bylo vytvoření grafu, jež znázorňuje závislost výšky píku na koncentraci prvku v soli. Na základě výsledku bylo vidět, že obě kalibrační řady, jak z metody ICP OES, tak i z metody LIBS, splňovaly přímkovou závislost. Z tohoto důvodu lze říci, že připravené kalibrační řady pro metodu ICP OES i pro metodu LIBS byly připraveny správně a výsledky lze uplatnit pro další experimenty.

Mezi hlavní experimenty patří zapalování připravených prskavek a zjištění výšky píku v závislosti na čase stěru a vzdálenosti od místa zapálení. Pomocí hodnot měřených metodou LIBS jsem sestavil tabulku, která ukazuje, že se vzrůstajícím časem

jen část prachu ze vzduchu usadí na podlahu, a tím se zvětšuje riziko transportu škodlivých prvků do plic člověka.

Následně vytvořený graf, který vychází z výsledků metody LIBS, ukazuje závislost plošné koncentrace od vzdálenosti hořící prskavky. Největší koncentrace prachu se samozřejmě projevuje přímo pod zapálenou prskavkou. S rostoucím časem ve větších vzdálenostech od bodu hoření vzrůstá koncentrace toxických prvků. Také musím připomenout odlišné chování zkoumaných prvků v závislosti na čase.

V předposlední části diplomové práce následovalo praktické využití dosazených výsledků po toxikologické stránce. Z uvedených výsledků je zřejmá výrazně větší toxicita stroncia oproti toxicitě barya.

Na závěr byly připravené snímky z elektronového mikroskopu, které byly použité pro analýzu velikostí padajících částic. Pro možnost vyhodnocení byla využita lepicí páska jako čistý adhezivní povrch, na který padaly shořelé částice z prskavek.

Veškeré experimenty proběhly úspěšně a lze říci, že měření nebezpečných prvků pomocí metody LIBS je možné uplatnit jako analytickou metodu pro monitorování životního prostředí za použití textilií.

5. Seznam literatury

- [1] Němcová I., Engst P., Jelínek I., Sejbal J, Rychlovský P.: Spektrometrické Analitické Metody II. Praha 1998, pp. 94-135, ISBN 8071845868.
- [2] Horáková M.: Analytika vody, Praha 2007, pp. 126-132, ISBN 9788070805206.
- [3] Holzbecher Z, Churáček J.: Analytická chemie, Praha 1987, pp. 275, 278.
- [4] Miziolek A., Palleschi V., Schechter I.: Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications, Cambridge University Press 2006, ISBN 100521852749.
- [5] Základní princip laseru a jejich dělení [online]. [cit. 17. 04. 2012]. Dostupné s WWW: <http://www.lao.cz/laoinfo/serial2011/princip_laser_a_deleni.php>.
- [6] Cremers D. A., Radziemski L.J.: Handbook of Laser Induced Breakdown Spektroskopie, John Wiley&Sons, Ltd 2006, ISBN 100470092998.
- [7] Cristoforetti G.: Journal of Analytical Atomic Spectrometry 21, 697 (2006).
- [8] Novotný K., Kaiser J., Hrdlička A., Malina T., Vémola T., Procházka D., Novotný J., Kanický V.: Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS). Československý časopis pro fyziku, 2010.
- [9] Miziolek A., Palleschi V., Schechter I.: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications, Cambridge University Press 2006, ISBN 9780521071000.
- [10] Lazic V. et al.: Spectrochimica Acta Part B 62, 1433 (2007).
- [11] Babushok V. I.: Spectrochimica Acta Part B 61, 999 (2006).
- [12] Horák J., Linhart I., Klusoň P.: Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky, Vydavatelství VŠCHT, 2004.
- [13] Darius N.: „Prach“ [online], [cit. 14. 02. 2011]. Dostupné s WWW: <<http://www.darius.cz/ekolog/prach.html>>.

- [14] Vojtešek M., Mikuška P., Vecera Z.: „Výskyt, zdroje a stanovení kovů ovzduší“. Chemické listy 103, 2009.
- [15] Zhang Q., Gandupomu R. H., Ramirez D., Zhu Y.: „Measurement of ultrafine particles and other air pollutant emitted by cooking activities“. International Journal of Environmental Research and Public Health. Publisher online 2010 apr 16.
- [16] Ulbrichová, I. „Těžké kovy“ [online]. [cit. 2011-04-12]. Dostupné s WWW:<http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta_HIO/kapitoly/Skodliviny/Tezkovyuvod.htm>.
- [17] Wallace L., Ott W.: „Personal exposure to ultra fine particles“. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, January/February 2011.
- [18] Kolektiv autorů: „Manuál prevence v lékařské praxi“. SZÚ Praha 1997.
- [19] ČSN EN 481 Ovzduší na pracovišti. Vymezení velikostních frakcí pro měření polévatého prachu, 10/1999.
- [20] Ayrault S., Galsomies L., Amblard G., Sciarretta M.D., Bonhomme P. and Gaudry A.: „Instrumental neutron activation analysis (INAA) and inductively coupled plasma/mass spectrometry (ICP-MS) for trace element biomonitoring using mosses“, Int. Journal Environmental Analytical Chemistry, 82 (2002,) 463-473.
- [21] De la Rosa G., Peralta-Videa J.R., Montes M., Parsons J.G., Cano-Aguilera I. and Gardea-Torresdey J.L.: „Cadmium up take and translocation in tumbleweed (Salsola kali), a potential Cd-hyperaccumulator desert plant species: ICP/OES and XAS studies“, Chemosphere, 55 (2004), 1159-1168.
- [22] Grotti M., Abolmoschi M.L., Soggia F. and Frache R.: „Determination of ultra trace elements in natural waters by solid-phase extraction and atomic spectrometry methods“, Analytical Bioanalytical Chemistry, 375 (2003), 242-247.
- [23] Adam V.: „Využití Peptid-Kov a Protein-Kov interakcí pro návrh biosensorů těžkých kovů“, Rigorózní Práce, Masarykova Univerzita, Brno 2007.
- [24] Conkling J. A.: „Chemistry of Pyrotechnics. Marcel Dekker“, New York 1985.

- [25] Shimizu T.: „Fireworks – The Art, Science and Technique“. Pyrotechnica Publications, Austin, Texas 1981.
- [26] Greenwood N. N., Earnshaw A.: „Chemie prvků“, Oxford 1993.
- [27] The Merck index, 14th Edn. Merck, Whitehouse Station 2006.
- [28] Zábavná pyrotechnika – Část 9: „Práskající granule – Specifikace a metody zkoušení“. ČSN EN 14035-9. Březen 2005.
- [29] Steinhauser G., Klapötke T. M.: „Using the chemistry of fire works to engage students in learning basic chemical principles: A lesson in eco-friendly pyrotechnics“. J. Chem. Educ. 2010, 87, 150-156.
- [30] Militký J.: Učební text: „Textilní vlákna“. Liberec, 2005.
- [31] Složení prskavek [online].[cit. 25. 9.2014].Dostupné s WWW:<<http://canov.jergym.cz/vybusnin/PXD/cl/prskavky.htm>>.
- [32] Macíková, V.: „Využití textilií v monitorování životního prostředí metodou LIBS“, Diplomová práce, TUL 2010.
- [33] Billets, S.: „A Literature Review of Wipe Sampling Methods for Chemical Warfare Agents and Toxic Industrial Chemicals“, U. S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-07/004, 2007.
- [34] Perkin Elmer Instruments , Optima 2100 DV: Návod k obsluze, pp. 59.
- [35] Rohovec J., Geologický ústav AVČR Praha, napsal ve skriptech VŠCHT Praha: „Moderní Analytické Metody v Geologii“, pp.33-37.
- [36] Atomová spektrometrie [online]. [cit. 18. 04.2012]. Dostupné s WWW: web.vscht.cz/koplikr/Atomová%20%20spektrometrie.pdf.

6. Seznam zkratk

AAS – atomová absorpční spektroskopie

AES – atomová emisní spektroskopie

UV/VID – absorpční a fluorescenční optická atomová spektroskopie

LIBS – Laser Indukted Breakdown Spektroskopy

DP LIBS – Double Pulse LIBS

PES – mikrovlákn – Polyesterové mikrovlákn

PPS – průměrný polymerační stupeň

ICP OES – Induktively Coupled Plasma Optical Emission Spektrometry

ICP MS – hmotnostní spektrometrie

HHS – hardware-software

LD50 – smrtelná dávka

Ba (ClO₃)₂ · H₂O – monohydrát chlorečnanu barnatého

Sr(NO₃)₂ – dusičnan strontnatý

WHO – Světová zdravotnická organizace

PM_x – frakce prachových částic

DNA – kyselina deoxyribonukleová

7. Seznam obrázků

Obrázek 1: *Zesilovač se zpětnou vazbou [1]*

Obrázek 2: *Základní schéma laseru [5]*

Obrázek 3: *Schéma uspořádání plynového laseru s příčným pulzním výbojem [1]*

Obrázek 4: *Uspořádání se zrcadlem s otvorem [8]*

Obrázek 5: *Polyesterové mikrovlákn*

Obrázek 6: *Struktura polyesteru*

Obrázek 7: *Zapálená prskavka se Sr*

Obrázek 8: *Zapálená prskavka s Ba*

Obrázek 9: *Geometrie provedení experimentu zjišťování prachových částic z hořící prskavky*

Obrázek 10: *Stírací zařízení pro stírání hranou*

Obrázek 11: *Blokové schéma LEA-S500*

Obrázek 12: *LIBS spektrometr LEA-S500 (SOLAR TII)*

Obrázek 13: *Hardwarové podmínky*

Obrázek 14: *Prskavka před zapálením a po něm*

Obrázek 15: *Spektrometr Optima 2100DV*

Obrázek 16: *Kalibrační přímka Ba*

Obrázek 17: *Kalibrační přímka Sr*

Obrázek 18: *Místnost před zapálením prskavky*

Obrázek 19: *Místnost po zapálení prskavky*

Obrázek 20: *Příklad píku Ba na přístroji SOLAR TII*

Obrázek 21: *a) Čistá lepicí páska; b) Páska s Ba, c) Páska s Sr*

Obrázek 22: *a) Čistá lepicí páska; b) Páska s Ba, c) Páska s Sr*

8. Seznam tabulek

Tabulka 1: *Látky barvicí plamen (světelné složky)*

Tabulka 2: *Vlastnosti použité pleteniny*

Tabulka 3: *Potřebné chemikálie pro přípravu prskavky se Sr [32]*

Tabulka 4: *Potřebné chemikálie pro přípravu prskavky s Ba [32]*

Tabulka 5: *Výsledky měření ICP OES pro Ba*

Tabulka 6: *Výsledky měření ICP OES pro Sr*

Tabulka 7: *Kalibrační řada Ba*

Tabulka 8: *Kalibrační řada Sr*

Tabulka 9: *Zapálení prskavky Ba v průběhu času:*

a) výška píku vlnové délky; b) plošné koncentrace prvku

Tabulka 10: *Zapálení prskavky Sr v průběhu času:*

a) výška píku vlnové délky; b) plošné koncentrace prvku

9. Seznam grafů

Graf 1: *Závislost koncentrace Ba na koncentraci roztoku*

Graf 2: *Závislost koncentrace Sr na koncentraci roztoku*

Graf 3: *Závislost výšky píku Barya na koncentraci roztoku*

Graf 4: *Závislost výšky píku Stroncía na koncentraci roztoku*

Graf 5: *Závislost koncentrace roztoku Ba na vzdálenosti zapálení prskavky*

Graf 6: *Závislost koncentrace roztoku Sr na vzdálenosti zapálení prskavky*

Graf 7: *Závislost koncentrace Ba a Sr na vzdálenosti*